



SKRIPSI – TK141581

**PERANCANGAN REAKTOR HIDROGENASI
AROMATIK DAN HIDRODESULFURISASI
PADA BERBAGAI KONDISI OPERASI PADA
PENGOLAHAN MINYAK PELUMAS BEKAS**

Oleh:

GANI ARIYANTO

NRP. 2313 100 049

BENEDICTUS IVAN MARTIN

NRP. 2313 100 057

Dosen Pembimbing :

Prof. Ir. Renanto, M.S., Ph.D.

NIP. 1953 07 19 1978 03 1001

Juwari, S.T., M.Eng., Ph.D.

NIP. 1973 06 15 1999 03 1003

**DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017**



FINAL PROJECT – TK141581

**DESIGN OF HYDROGENATION OF
AROMATIC AND
HYDRODESULPHURIZATION REACTOR IN
VARIOUS OPERATING CONDITION IN
USED LUBE OIL REFINERY**

Written by:

GANI ARIYANTO

NRP. 2313 100 049

BENEDICTUS IVAN MARTIN

NRP. 2313 100 057

Advisor :

Prof. Ir. Renanto, M.S., Ph.D.

NIP. 1953 07 19 1978 03 1001

Juwari, S.T., M.Eng., Ph.D.

NIP. 1973 06 15 1999 03 1003

**CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY
SURABAYA
2017**

LEMBAR PENGESAHAN

“PERANCANGAN REAKTOR HIDROGENASI AROMATIK DAN HIDRODESULFURISASI PADA BERBAGAI KONDISI OPERASI PADA PENGOLAHAN MINYAK PELUMAS BEKAS”

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh Gelar
Sarjana Teknik pada Program Studi S-1 Departemen Teknik
Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.

Oleh:

GANI ARIYANTO

2313 100 049

BENEDICTUS IVAN MARTIN

2313 100 057

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

1. Prof. Ir. Renanto, M.S., Ph.D. (Pembimbing I)
2. Juwari, S.T., M.Eng., Ph.D. (Pembimbing II)
3. Prof. Dr. Ir. Ali Altway, M.Sc. (Penguji I)
4. Donny Satria Buana, S.T., M.Eng.Sc. (Penguji II)

Surabaya,
Juli 2017



LEMBAR PERSETUJUAN

Laporan skripsi dengan judul:

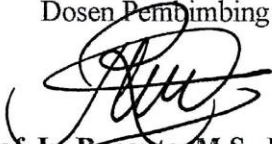
**"Perancangan Reaktor Hidrogenasi Aromatik dan
Hidrodesulfurisasi Pada Berbagai Kondisi Operasi Pada
Pengolahan Minyak Pelumas Bekas"**

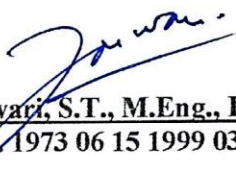
Telah diperiksa dan disetujui untuk diujikan:

Surabaya, 5 Juli 2017

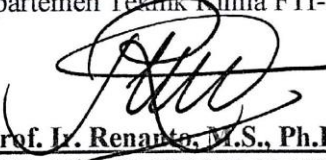
Dosen Pembimbing 1

Dosen Pembimbing 2


Prof. Ir. Renanto, M.S., Ph.D.
NIP. 1953 07 19 1978 03 1001



Juwari, S.T., M.Eng., Ph.D.
NIP. 1973 06 15 1999 03 1003

Mengetahui,
Kepala Laboratorium Perancangan dan Pengendalian Proses
Departemen Teknik Kimia FTI-ITS


Prof. Ir. Renanto, M.S., Ph.D.
NIP. 1953 07 19 1978 03 1001

Penyusun:


Gani Ariyanto
NRP. 2313 100 049


Benedictus Ivan Martin
NRP. 2313 100 0

PERANCANGAN REAKTOR HIDROGENASI AROMATIK DAN HIDRODESULFURISASI PADA BERBAGAI KONDISI OPERASI PADA PENGOLAHAN MINYAK PELUMAS BEKAS

Nama /NRP : Gani Ariyanto (2313100049)
Benedictus Ivan Martin (2313100057)
Departemen : Teknik Kimia
Dosen Pembimbing : Prof. Ir. Renanto, M.S., Ph.D.
Juwari, S.T., M.Eng., Ph.D.

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh parameter operasi seperti temperatur reaktor dan laju alir pelumas (LHSV) terhadap penjenruhan dan pengurangan senyawa sulfur minyak pelumas dalam reaktor hidrogenasi aromatik dan hidrodesulfurisasi. Selain itu, penelitian ini juga bertujuan untuk menentukan kondisi optimum dari variabel percobaan yang digunakan. Penelitian ini menggunakan *software* ASPEN PLUS V8.8. Penelitian ini menggunakan 2 variabel tetap, yaitu tekanan 21 bar dan rasio *Gas-to-oil* 250 L/L. Penelitian ini menggunakan 2 variabel bebas, yaitu suhu 300°C; 310 °C; 330 °C; 350 °C; 370 °C; 390 °C dan *Liquid Hourly Space Velocity* (LHSV) 0,5 jam⁻¹; 1 jam⁻¹; 1,5 jam⁻¹; 2,75 jam⁻¹; 3,75 jam⁻¹. Penelitian ini menggunakan proses sekuensial antara hidrogenasi aromatik (HDA) kemudian hidrodesulfurisasi (HDS) dan reaktor bersifat adiabatik. Dari penelitian yang telah dilakukan, didapatkan kesimpulan sebagai berikut. Pada suhu dibawah 350°C, *yield* senyawa jenuh hasil reaksi HDA meningkat seiring dengan meningkatnya suhu operasi, sementara pada suhu di atas 350°C *yield* senyawa jenuh hasil reaksi HDA menurun seiring dengan meningkatnya suhu. *Yield* senyawa jenuh hasil reaksi HDA menurun seiring dengan meningkatnya LHSV. Konversi reaksi HDS meningkat seiring dengan meningkatnya suhu. Konversi reaksi HDS menurun seiring dengan meningkatnya LHSV. Kondisi operasi optimal reaksi HDA pada

suhu 350°C dan LHSV 0,5 jam⁻¹ sedangkan reaksi HDS pada suhu 390°C dan LHSV 0,5 jam⁻¹.

Kata Kunci: *Hidrotreating, Hidrogenasi, Hidrogenasi Aromatik (HDA), Hidrodesulfurisasi (HDS), Liquid Hourly Space Velocity (LHSV), Pelumas bekas*

DESIGN OF HYDROGENATION OF AROMATIC AND HYDRODESULPHURIZATION REACTOR IN VARIOUS OPERATING CONDITION IN USED LUBE OIL REFINERY

Name : Gani Ariyanto (2313100049)
Benedictus Ivan Martin (2313100057)
Department : Chemical Engineering
Advisor : Prof. Ir. Renanto, M.S., Ph.D.
Juwari, S.T., M.Eng., Ph.D.

ABSTRACT

The purposes of this research are to evaluate the effect of operating condition and parameter such as reactor temperature and *liquid hourly space velocity* (LHSV) on the saturation process and desulphurization process of used lube oil in hydrogenation of aromatic (HDA) and hydrodesulphurization (HDS) reactor and to find their optimum condition based on experiment's process variables applied. The research was modelled by using ASPEN PLUS V8.8 software with hydrogenation of aromatic reactor and hydrodesulphurization reactor were both arranged sequentially and operating adiabatically. 2 constant variables and 2 independent variables were applied. These 2 constant variables applied are operating pressure which is kept at 21 bar and gas-to-oil ratio of 250 L/L and 2 independent variables applied are temperature at 300°C; 310 °C; 330 °C; 350 °C; 370 °C; 390 °C and *liquid hourly space velocity* (LHSV) of 0,5 hr⁻¹; 1 hr⁻¹; 1,5 hr⁻¹; 2,75 hr⁻¹; 3,75 hr⁻¹. Based on the conducted experiment, some results were obtained. In temperature below 350°C, yield of saturated compound in HDA reaction increased as the temperature rose. In temperature above 350 °C, yield of saturated compound in HDA reaction decreased as the temperature rose. Yield of saturated compound in HDA reaction decreased as LHSV rose. The conversion of sulphuric compound during HDS reaction increased as the temperature rose. The conversion of sulphuric compound during HDS reaction

decreased as the LHSV rose. The optimum operating conditions are temperature of 350°C and LHSV of 0,5 hr⁻¹ for HDA reaction, and temperature of 390°C and LHSV of 0,5 hr⁻¹ for HDS reaction.

Keywords : *Hidrotreating, Hydrogenation, Hidrogenation of Armoatic (HDA), Hydrodesulphurization (HDS), Liquid Hourly Space Velocity (LHSV), Used lube oil*



KATA PENGANTAR

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadiran Tuhan karena berkat dan kasih karunia-Nya sehingga laporan skripsi ini dapat terselesaikan. Penulis berharap semoga laporan skripsi ini dapat bermanfaat bagi pengembangan penelitian. Dalam kesempatan ini tidak lupa penulis mengucapkan terima kasih yang sedalam-dalamnya kepada :

1. Bapak Juwari Purwo Sutikno, S.T., M.Eng., Ph.D., selaku Ketua Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya dan selaku Dosen Pembimbing.
2. Bapak Prof. Ir. Renanto Handogo, M.S., Ph.D., selaku Kepala Laboratorium Perancangan dan Pengendalian Proses dan selaku Dosen Pembimbing atas masukan dan saran yang telah diberikan.
3. Bapak dan Ibu Dosen Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya yang telah memberikan ilmunya kepada penulis.
4. Orang tua serta saudara-saudara kami, atas doa, dukungan, bimbingan, perhatian, serta kasih sayang yang selalu diberikan selama ini.
5. Anggota Laboratorium Perancangan dan Pengendalian Proses, Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya atas semua dukungan, semangat, serta kerjasamanya
6. Teman-teman angkatan K-53 Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya atas semua dukungan, semangat, serta kerjasamanya

Penulis menyadari bahwa laporan skripsi ini masih belum sempurna. Oleh karena itu kritik dan saran dari berbagai pihak

sangat kami harapkan demi perbaikan penelitian dan mutu penulisan selanjutnya. Terima kasih.

Surabaya, 4 Juli 2017

Penulis



DAFTAR ISI

DAFTAR ISI

COVER	
LEMBAR PENGESAHAN	
LEMBAR PERSETUJUAN	
ABSTRAK	i
ABSTRACT	iii
KATA PENGANTAR	v
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	xi
BAB I	PENDAHULUAN
	I-1
	I.1. Latar Belakang Masalah
	I-1
	I.2. Rumusan Masalah
	I-3
	I.3. Batasan Masalah
	I-3
	I.4. Tujuan Penelitian
	I-3
	I.5. Manfaat Penelitian
	I-3
BAB II	TINJAUAN PUSTAKA
	II-1
	II.1. Minyak Pelumas
	II-1
	II.2. Minyak Pelumas Bekas
	II-2
	II.3. Reaktor <i>Plug Flow</i>
	II-5
	II.4. <i>Hydrotreating</i>
	II-7
	II.5. Kinetika Reaksi
	II-12
	II.6. Faktor Proses <i>Hydrotreating</i>
	II-17
	II.7. <i>Yield</i> dan Konversi
	II-21
	II.8. Energi Aktivasi dan Hukum Arrhenius
	II-22
	II.9. Reaksi 3 Fase
	II-23
	II.10. Katalis
	II-24
	II.11. Penelitian Terdahulu
	II-26
BAB III	METODOLOGI PENELITIAN
	III-1
	III.1. Tahapan Penelitian
	III-1
	III.2. Kandungan Minyak Pelumas Bekas
	III-1
	III.3. Skema Alat Percobaan
	III-3
	III.4. Variabel Percobaan
	III-4
	III.5. Parameter Kinetika Reaksi
	III-5

	III.6. Simulasi ASPEN PLUS V8.8	III-7
BAB IV	HASIL DAN PEMBAHASAN.....	IV-1
	IV.1. Hasil Simulasi Hidrogenasi Aromatik	IV-2
	IV.2 Hasil Simulasi Hidrodesulfurisasi	IV-11
BAB V	KESIMPULAN DAN SARAN.....	V-1
	DAFTAR PUSTAKA	xiii
	DAFTAR NOTASI	xvi
	APPENDIKS	
	LAMPIRAN	

DAFTAR GAMBAR

Gambar II.1	Struktur Kimia Minyak Pelumas Bekas	II-3
Gambar II.2	Skema Reaktor Plug Flow	II-6
Gambar II.3	Reaksi <i>Hydrotreating</i> Secara Umum.....	II-8
Gambar II.4	Turunan Senyawa <i>Thiophene</i>	II-11
Gambar II.5	Mekanisme Reaksi Hidrodesulfurisasi	II-12
Gambar II.6	Reaksi Hidrogenasi Aromatik <i>Naphthalene</i>	II-13
Gambar II.7	Hubungan Konstanta Kesetimbangan dengan Temperatur	II-14
Gambar II.8	Konstanta Kesetimbangan Reaksi HDA.....	II-14
Gambar II.9	Reaksi Hidrodesulfurisasi <i>Dibenzothiophene</i>	II-16
Gambar II.10	Grafik Pengaruh Tekanan Parsial Hidrogen terhadap Penghilangan Sulfur dan Senyawa Aromatik	II-18
Gambar II.11	Pengaruh H ₂ S Terhadap Kadar Sulfur Produk.....	II-19
Gambar II.12	Pengaruh LHSV Terhadap <i>Sulfur Removal</i>	II-21
Gambar II.13	Hubungan Hubungan Nilai Konstanta Laju Reaksi dengan Temperatur	II-23
Gambar II.14	Mekanisme Reaksi 3 Fase	II-24
Gambar II.15	Pengaruh Suhu dan LHSV Terhadap Konsentrasi Sulfur	II-28
Gambar II.16	Pengaruh Suhu dan LHSV Terhadap Konsentrasi Sulfur	II-29
Gambar III.1	Skema Alat Percobaan.....	III-4
Gambar III.2	Grafik Hubungan Kesetimbangan Reaksi HDA Terhadap Suhu	III-6
Gambar IV.1	Grafik Pengaruh % <i>Yield</i> Senyawa Jenuh Hasil Reaksi HDA Terhadap Suhu (T ₁) (Tekanan 21 bar).....	IV-4
Gambar IV.2	Grafik Pengaruh % Kejenuhan Produk Terhadap Suhu (T ₁) (Tekanan 21 bar)	IV-7
Gambar IV.3	Grafik Pengaruh % <i>Yield</i> Senyawa Jenuh	

	Hasil Reaksi HDA Terhadap LHSV (Suhu 350°C)	IV-8
Gambar IV.4	Grafik Pengaruh % Kejenuhan Produk Terhadap LHSV (Suhu 350°C)	IV-9
Gambar IV.5	Grafik Pengaruh % <i>Yield</i> Terhadap Suhu (LHSV 0,5 jam ⁻¹)	IV-10
Gambar IV.6	Grafik Pengaruh % Konversi Reaksi HDS Terhadap Suhu (T ₁) (Tekanan 21 bar)	IV-13
Gambar IV.7	Grafik Pengaruh % Sulfur Produk Terhadap Suhu (T ₁) (Tekanan 21 bar)	IV-14
Gambar IV.8	Grafik Pengaruh % Konversi Reaksi HDS Terhadap LHSV (Suhu 350°C)	IV-18
Gambar IV.9	Grafik Pengaruh % Sulfur Produk Terhadap LHSV (Suhu 350°C)	IV-19
Gambar A.1	Reaksi Hidrogenasi Aromatik <i>Naphthalene</i>	A-3
Gambar A.2	Grafik Hubungan Kesetimbangan Reaksi HDA Terhadap Suhu	A-3
Gambar A.3	Reaksi Hidrodesulfurisasi <i>Dibenzothiophene</i>	A-7

DAFTAR TABEL

Tabel II.1	Kategori Minyak Pelumas Dasar <i>American Petroleum Industry</i>	II-2
Tabel II.2	Sifat Fisis Minyak Pelumas Bekas.....	II-5
Tabel II.3	Konstanta Keseimbangan dan Entalpi <i>Hydrotreating</i>	II-9
Tabel II.4	Nilai Orde Reaksi dan <i>Activation Energy</i>	II-9
Tabel II.5	Rentang Variabel Proses HDA	II-10
Tabel II.6	Parameter Kinetika Reaksi.....	II-12
Tabel II.7	Kondisi Operasi yang Umum Digunakan pada Proses HDT.....	II-17
Tabel III.1	Hasil Uji Laboratorium Intertek Tahun 2015 ..	III-2
Tabel III.2	Komposisi <i>Feed</i> Minyak Pelumas Bekas dalam Fraksi Massa	III-3
Tabel III.3	Properti Reaktor.....	III-4
Tabel III.4	Kondisi Operasi	III-4
Tabel III.5	Variabel Penelitian.....	III-5
Tabel III.6	Parameter Kinetika Reaksi.....	III-5
Tabel III.7	Parameter Kinetika Reaksi HDA (Reaksi Diaromatik Menjadi Monoaromatik).....	III-6
Tabel III.8	Parameter Kinetika Reaksi HDA (Reaksi Monoaromatik Menjadi Senyawa Jenuh)	III-8
Tabel III.9	Parameter <i>Kinetic Factor</i> Reaksi HDS	III-8
Tabel III.10	Parameter <i>Driving Force</i> HDS	III-9
Tabel III.11	Parameter <i>Adsorption Expression</i> HDS.....	III-9
Tabel IV.1	Tabel % Yield Senyawa Jenuh Hasil Reaksi HDA Pada Berbagai Variabel Suhu dan LHSV (21 bar)	IV-3
Tabel IV.2	Tabel Suhu Keluar Reaktor HDA (T_2) Pada Berbagai Variabel Suhu Masuk Reaktor (T_1) dan LHSV (21 bar)	IV-3
Tabel IV.3	Konstanta Keseimbangan K_{Di} dan K_{Mono} Pada Berbagai Suhu.....	IV-6
Tabel IV.4	Tabel % <i>Yield</i> Senyawa Jenuh Hasil Reaksi	

	HDA Pada Berbagai Variabel LHSV dan Tekanan (350°C)	IV-8
Tabel IV.5	Tabel % Konversi Reaksi HDS Pada Berbagai Variabel Suhu dan LHSV (21 bar).....	IV-11
Tabel IV.6	Tabel Suhu Masuk Reaktor HDS (T ₂) Pada Berbagai Variabel Suhu Masuk Reaktor HDA (T ₁) dan LHSV (21 bar)	IV-12
Tabel IV.7	Tabel Suhu Keluar Reaktor HDS (T ₃) Pada Berbagai Variabel Suhu Masuk Reaktor HDA (T ₁) dan LHSV (21 bar).....	IV-12
Tabel IV.8	Tabel % Konversi Reaksi HDS Pada Berbagai Variabel LHSV dan Tekanan (350°C)	IV-17
Tabel A.1	Parameter Kinetika Reaksi.....	A-2
Tabel A.2	Parameter Kinetika Reaksi HDA (Reaksi Diaromatik Menjadi Monoaromatik)	A-5
Tabel A.3	Parameter Kinetika Reaksi HDA (Reaksi Monoaromatik Menjadi Senyawa Jenuh)	A-6
Tabel A.4	Parameter <i>Kinetic Factor</i> Reaksi HDS	A-8
Tabel A.5	Parameter <i>Driving Force</i> HDS	A-8
Tabel A.6	Parameter <i>Adsorption Expression</i> HDS	A-9



BAB I

PENDAHULUAN

BAB I

PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang Masalah

Minyak pelumas merupakan campuran dari molekul hidrokarbon dengan 20 sampai 30 atom karbon. Minyak pelumas merupakan cairan kental yang berfungsi untuk melapisi bagian bergerak dari mesin. Saat minyak pelumas digunakan, minyak pelumas akan melindungi area gesekan dan mempermudah gerakan dari bagian-bagian mesin. Dalam prosesnya, minyak pelumas bekerja sebagai media untuk mengurangi panas pada area yang bergerak. Panas berlebih yang diterima minyak pelumas akan menurunkan kualitas minyak pelumas itu sendiri, sehingga terjadi perubahan karakteristik, seperti: viskositas, *specific gravity* dan yang lainnya. Debu dan logam yang terlepas dari permukaan akan membuat minyak pelumas menjadi kotor. Seiring bertambahnya waktu penggunaan, minyak pelumas akan kehilangan sifat pelumasnya karena perubahan sifat dasarnya. Sehingga minyak pelumas yang digunakan perlu diganti dengan minyak pelumas yang baru (Udonne, 2010).

Banyak minyak pelumas bekas yang dihasilkan setiap hari dan berasal dari berbagai macam sektor yaitu transportasi, bengkel mesin/alat berat dan kegiatan industri. Sehubungan dengan Peraturan Pemerintah Republik Indonesia nomor 18 tahun 1999, minyak pelumas bekas merupakan limbah bahan berbahaya dan beracun (B3). Limbah B3 adalah hasil usaha/kegiatan yang mengandung bahan berbahaya dan atau beracun yang karena sifat dan konsentrasinya dan atau jumlahnya, baik secara langsung maupun tidak langsung dapat mencemarkan/merusak lingkungan hidup, dan atau membahayakan lingkungan hidup, kesehatan, kelangsungan hidup manusia dan mahluk lain.

Mendaur ulang minyak pelumas bekas menjadi Minyak pelumas baru adalah salah satu cara yang paling efektif untuk mencegah pencemaran lingkungan dan menambah nilai ekonomi dari minyak pelumas bekas. Dibutuhkan 159 liter *crude oil* untuk

menghasilkan jumlah minyak pelumas yang sama dengan yang dapat dihasilkan dari *re-refining* 3.785 liter minyak pelumas bekas. Selain itu, *re-refining* hanya menggunakan sepertiga energi dari pembuatan *base oil* dari minyak baru (Speight dan Exall, 2014).

Terdapat berbagai macam teknologi untuk mendaur ulang minyak pelumas bekas, salah satunya adalah *Acid Clay Treatment*. Proses ini menggunakan asam sulfat (H_2SO_4) sebagai reaktan untuk bereaksi dengan senyawa sulfur dalam minyak pelumas bekas. Kemudian dilakukan penghilangan senyawa tak jenuh dari minyak pelumas bekas tersebut. Tahap akhir proses ini adalah penggunaan *activated clay* untuk meningkatkan kualitas bau dan warna dari minyak pelumas bekas. Hal ini menyebabkan terbentuknya banyak *sludge* hasil proses yang harus dilakukan treatment lanjutan, sehingga proses ini dikatakan tidak ekonomis (Mekonnen, 2014). Karena itu perlu dikembangkan proses daur ulang minyak pelumas bekas yang lebih ekonomis.

Salah satu proses yang saat ini dikembangkan adalah proses *hydrotreating*, yang berlangsung dalam dua tahap, yaitu proses *hydrogenation* dan *hydrodesulfurization*. Proses *hydrogenation* merupakan proses penjenhuan minyak pelumas bekas dan proses *hydrodesulfurization* merupakan proses pengurangan senyawa sulfur.

Penelitian tentang efek kondisi operasi terhadap hidrodesulfurisasi VGO mempelajari pengaruh kondisi operasi proses *hydrotreating* dari *vacuum gas oil* (VGO) dengan menggunakan *trickle bed reactor* dan katalis *cobalt-molybdenum* dalam campuran alumina, rasio hidrogen dengan minyak sebesar 250 lt/lt, dan tekanan hidrogen dijaga konstan sebesar 3,5 Mpa. Hasil yang didapat menunjukkan bahwa kadar aromatik dan senyawa sulfur dalam VGO berkurang dengan meningkatnya suhu dan menurunnya waktu tinggal (Karim dkk, 2008)

Pada penelitian di atas, proses pengolahan dan kondisi operasi yang dipakai belum dapat mencapai kadar sulfur kurang dari 0,03% seperti pada spesifikasi *base oil*. Oleh karena itu diperlukan penelitian lebih lanjut mengenai kondisi operasi yang

sesuai untuk menghasilkan produk *base oil* dengan kadar sulfur yang sesuai dengan spesifikasi *base oil*.

I.2 Rumusan Masalah

Dari uraian latar belakang diatas, maka dapat dirumuskan permasalahan untuk penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Bagaimana pengaruh kondisi operasi terhadap proses penjenuhan dan pengurangan kadar sulfur pada proses *hydrotreating*

I.3 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian ini yaitu:

1. Proses hidrogenasi aromatik, yaitu penjenuhan minyak pelumas bekas serta proses hidrodesulfurisasi, yaitu proses pengurangan senyawa sulfur dalam minyak pelumas bekas.

I.4 Tujuan Penelitian


Tujuan dalam penelitian ini yaitu untuk:

1. Mempelajari pengaruh parameter operasi seperti temperatur reaktor dan laju alir pelumas (LHSV) terhadap penjenuhan dan pengurangan kadar sulfur minyak pelumas dalam reaktor hidrogenasi aromatik dan hidrodesulfurisasi.
2. Menentukan kondisi optimum dari variabel percobaan yang digunakan.

I.5 Manfaat Penelitian

Penelitian ini memiliki manfaat diantaranya:

1. Memahami proses penjenuhan dan pengurangan kadar sulfur dalam minyak pelumas dengan menggunakan reaktor hidrogenasi aromatik dan reaktor hidrodesulfurisasi.
2. Memperoleh kondisi operasi yang terbaik dari variabel yang digunakan.



BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1 Minyak Pelumas (*Lubricating Oil*)

Minyak pelumas adalah zat cair yang digunakan sebagai pelumas dalam suatu mesin untuk mengurangi keausan akibat gesekan, dan sebagai pendingin serta peredam suara, akan tetapi suhu yang tinggi pada mesin akan merusak daya lumas. Apabila daya lumas berkurang, maka gesekan akan bertambah dan selanjutnya panas yang timbul akan semakin banyak sehingga suhu terus meningkat. (Massora dkk, 2014)

Fungsi minyak pelumas meliputi: mengurangi keausan akibat gaya gesek, sebagai perapat antara dua benda yang bergesekan, meredam momentum antara dua bidang yang bergesekan, membantu sistem pendinginan mesin karena pelumas juga menyerap panas, dan membantu membersihkan bidang lumas dengan cara menghanyutkan kotoran atau serpihan akibat gesekan kedalam ruang penampung pelumas. Syarat yang harus dipenuhi minyak pelumas agar dapat berfungsi dengan baik antara lain:

1. Mempunyai viskositas yang cocok
2. Mempunyai daya lekat, yaitu minyak pelumas harus dapat melekat pada bidang yang dilumasi.
3. Dapat membentuk lapisan tipis (*oil film*) agar sentuhan langsung antar permukaan logam dapat dihindari.
4. Dapat mencegah timbulnya karat pada permukaan logam yang dilumasi.
5. Titik alirnya rendah, yaitu agar minyak pelumas tetap dapat mengalir walaupun suhu kerjanya rendah.
6. Titik nyalanya tinggi, yaitu agar minyak pelumas tidak mudah terbakar karena suhu kerja mesin.
7. Tahan terhadap pembentukan endapan partikel tertentu dalam air, udara, bahan dan gas-gas hasil pembakaran.

8. Mempunyai kemampuan untuk menghanyutkan partikel-partikel kecil tanpa menimbulkan pengendapan.
 9. Tidak berbuih (tidak berbusa) dan tidak beracun.
- (Maimuzar dan Hanwar, 2005)

Tabel II.1 Kategori Minyak Pelumas Dasar *American Petroleum Industry*

	Kategori Minyak Pelumas Dasar	Sulfur (%)	Kejenuhan (%)	Indeks Viskositas
Mineral	Grup I	>0,03	<90	80-120
	Grup II	<0,03	>90	80-120
	Grup III	<0,03	>90	>120
Sintetik	Grup IV	Minyak Pelumas Sintetik PAO		
	Grup V	Semua jenis minyak pelumas dasar selain grup I, II, III, dan IV		

(Speight dan Exall, 2014)

II.2 Minyak Pelumas Bekas (*Used Lube Oil*)

Minyak pelumas bekas biasanya terdiri dari campuran berbagai jenis minyak pelumas yang telah digunakan dalam kendaraan bermotor dan industri (STP, 2000). Minyak pelumas kehilangan efektifitasnya selama operasi karena adanya jenis kontaminan tertentu. Kontaminan ini dibagi menjadi dua, pertama adalah kontaminan asing dan kedua adalah produk dari kerusakan minyak pelumas. Kontaminan asing berasal dari udara dan partikel logam dari mesin. Kontaminan dari udara adalah pasir, kotoran, dan kelembapan udara. Udara sendiri dapat dianggap sebagai kontaminan karena dapat menyebabkan oli atau minyak pelumas menjadi berbusa (*foaming*). Kontaminan yang berasal dari mesin adalah partikel logam akibat penggunaan mesin, partikel karbon yang berasal dari pembakaran tidak sempurna, oksida logam yang berasal dari korosi pada logam, air dari kebocoran sistem

pendingin, air dari produk pembakaran, bahan bakar atau bahan aditif atau *by product* yang mungkin masuk kedalam *crankcase* mesin. (Speight dan Exall, 2014)

Mengenai produk yang berasal dari kerusakan minyak, banyak produk yang terbentuk selama minyak mengalami kerusakan. Beberapa produk yang penting adalah *sludge* yakni campuran minyak, air, partikel debu, kotoran, dan karbon yang dihasilkan dari pembakaran tidak sempurna dari bahan bakar. Lumpur dapat disimpan di berbagai bagian mesin atau tetap di koloid dispersi dalam minyak. *Lacquer*, zat keras atau bergetah yang akan terendapkan pada bagian-bagian mesin sebagai akibat dari adanya lumpur pada oli pada suhu operasi terlalu suhu tinggi. *Oil soluble products*, hasil produk oksidasi minyak yang tetap dalam minyak dan tidak dapat disaring sehingga terendapkan pada bagian-bagian mesin (Speight dan Exall, 2014).

Minyak pelumas bekas memiliki nilai *hydrocarbon* pada C_{21} - C_{40} . Gas-gas volatil yang terkandung dalam minyak pelumas bekas adalah H_2 , CO , dan CO_2



Gambar II.1 Struktur Kimia Minyak Pelumas Bekas
(Lam dkk, 2015)

Pada minyak pelumas bekas terdapat logam-logam yang dapat menyebabkan terjadinya pencemaran lingkungan. Logam-logam tersebut dapat berasal dari :

- Aditif minyak pelumas

Agar minyak pelumas dapat memberikan pelayanan yang memuaskan maka perlu ditambahkan zat aditif, tetapi zat aditif tersebut mengandung logam Zn, Al serta senyawa lain seperti Ba, Mg, Mo, K, Ca dan Na.

- **Bahan Bakar**
Bahan bakar yang digunakan dapat mengandung Pb, apabila ditambahkan TEL untuk menaikkan angka oktannya, hasil pembakarannya dapat masuk ke ruang karter dan bercampur dengan minyak pelumas.
- **Debu dan kotoran dari udara**
Bahan bakar dapat dibakar bila ada udara. Udara yang masuk ke ruang bakar sudah disaring dengan filter, tetapi kemungkinan kotoran masih dapat masuk ke ruang bakar bersama udara. Biasanya didalam debu mengandung Al dan Si.
- **Zat pendingin "*coolant*"**
Zat pendingin yang dicampurkan dalam air pendingin mengandung aditif anti korosif yang umumnya mengandung Na, K dan Cr. Apabila gasket mesin rusak, air pendingin dapat masuk ke ruang bakar lalu ke karter dan bercampur dengan minyak pelumas.
- **Keausan**
Keausan adalah hilangnya zat padat dari induknya akibat adanya permukaan yang bergesekan, sehingga dapat menyebabkan kerusakan. Bagaimanapun tepatnya pemilihan minyak pelumas yang digunakan, komponen mesin tersebut tetap akan mengalami keausan meskipun kecil. (Siswanti, 2010)

Tabel II.2 Sifat Fisis Minyak Pelumas Bekas

Sifat Fisis	Jumlah
SG	0,8891
Viskositas Kinematis 40°C	117,6
Viskositas Kinematis 100°C	12,5
Indeks viskositas	102,9
Flash Point (°C)	202
Pour Point (°C)	215
Kadar Logam (ppm)	1991,36

(Siswanti, 2010)

II.3 Reaktor *Plug Flow*

Neraca massa material di definisikan sebagai berikut :

$$Akumulasi = Input - Output + Generasi - Konsumsi$$

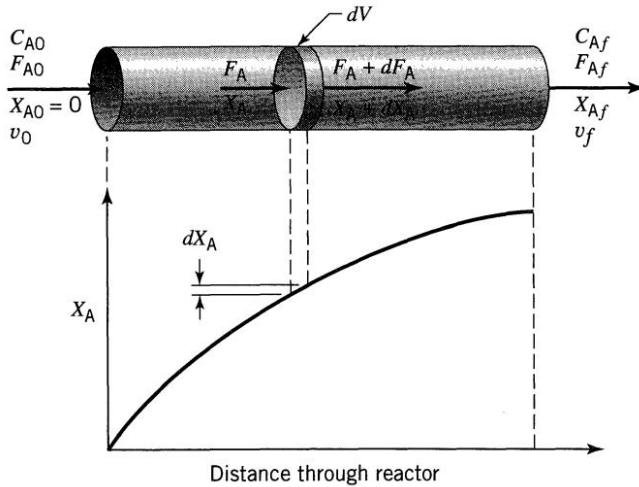
Dimana input adalah massa material masuk sistem selama selang waktu $t = t_1$ ke $t = t_2$, output adalah massa material keluar sistem selama selang waktu $t = t_1$ ke $t = t_2$, generasi adalah banyaknya material yang terbentuk di sistem dari selang waktu $t = t_1$ ke $t = t_2$ (dapat berupa produk dari suatu reaksi) dan konsumsi adalah banyaknya material yang terkonsumsi dalam sistem dari selang waktu $t = t_1$ ke $t = t_2$ (dapat berupa banyaknya material yang hilang karena bereaksi membentuk senyawa lain).

(Himmelblau, 2012)

Plug flow reactor adalah salah 1 jenis reaktor dimana konsentrasi reaktan nya berubah-ubah di sepanjang reaktor. Hal ini disebabkan dalam pemodelan reaktor *plug flow*, reaktan diasumsikan terus dikonsumsi (konversi reaksi terus meningkat) selama aliran reaktan mengalir di sepanjang reaktor. Oleh karena itu besarnya konsentrasi reaktan maupun produk bervariasi di sepanjang reaktor dan dengan menjabarkan persamaan neraca massa material yang telah ditulis sebelumnya (dengan mengabaikan generasi dan menganggap konsumsi sebagai penghilangan material akibat terkonsumsi dalam reaksi), persamaan dasar untuk reaktor *plug flow* secara matematik sebagai berikut :

$$F_{AO} dX_a = -r_A dV_R$$

Dimana F_{AO} adalah laju mol reaktan A masuk reaktor, X_a adalah konversi reaktan sampai volume tertentu reaktor yang telah dilalui, $-r_A$ adalah laju konsumsi reaktan A dan dV_R adalah elemen volume reaktor (Hill, 2014).



Gambar II.2. Skema Reaktor Plug Flow
(Levenspiel, 1999)

Apabila dV_R dijabarkan menjadi :

$$dV_R = S \cdot dz$$

Dimana S adalah luas penampang reaktor *plug flow* dan dz adalah elemen panjang reaktor, maka persamaan neraca material reaktan A menjadi persamaan diferensial berikut:

$$\frac{dX_a}{dz} = -\frac{r_A S}{F_{AO}}$$

Neraca energi material di definisikan sebagai berikut :

$$Akumulasi = Input - Output + Generasi - Konsumsi$$

Dimana input adalah energi yang terkandung dalam material masuk sistem selama selang waktu $t = t_1$ ke $t = t_2$, output adalah

energi yang terkandung dalam material keluar sistem selama selang waktu $t = t_1$ ke $t = t_2$, generasi adalah banyaknya energi yang terbentuk di sistem dari selang waktu $t = t_1$ ke $t = t_2$ (dapat berupa energi yang dihasilkan suatu reaksi eksotermik) dan konsumsi adalah banyaknya energi yang dikonsumsi dalam sistem dari selang waktu $t = t_1$ ke $t = t_2$ (dapat berupa besarnya energi yang dikonsumsi untuk reaksi endotermik). Atau untuk kasus neraca energi pada suatu sistem reaktor reaksi eksotermik kontinu dan *steady-state* (akumulasi energi di reaktor bernilai 0), persamaan dapat ditulis sebagai berikut :

$$\begin{aligned} \text{Akumulasi} = & \sum_i F_i C_{p_i} (T_{in} - T_0) \\ & - \sum_i F_i C_{p_i} ((T_{out} + dT) - T_0) \\ & + (-r_A)(-\Delta H_R^0) S d_z \\ \frac{dT}{dz} = & \frac{-r_A S (-\Delta H_R^0)}{\sum_i F_i C_{p_i}} \end{aligned}$$

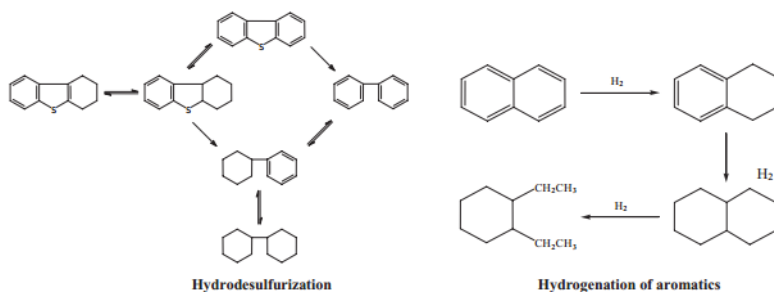
Dimana F_i adalah laju mol material, C_{p_i} adalah kapasitas panas material, T_{in} adalah temperatur material masuk elemen panjang reaktor d_z dan T_{out} adalah temperatur material keluar elemen panjang reaktor d_z (Hill, 2014).

II.4 *Hydrotreating*

Hydrotreating adalah proses hidrogenasi berkatalis yang ditujukan untuk menjenuhkan hidrokarbon tak jenuh dan menghilangkan atau mengurangi pengotor seperti sulfur, nitrogen, oksigen, dan logam (nikel dan vanadium) dari fraksi minyak bumi. Penghilangan atau pengurangan pengotor dilakukan untuk mencegah deaktivasi katalis yang digunakan pada proses selanjutnya, mencegah pembentukan kokas, mencegah terjadinya korosi selama proses penghilangan, dan mengurangi polusi lingkungan (Hidayah Dwi Lestari, 2006). *Hydrotreating* adalah proses katalitik untuk menstabilkan produk minyak bumi dan atau

menghilangkan berbagai elemen yang tidak diinginkan dari produk atau bahan baku dengan mereaksikannya dengan hidrogen. Hal ini juga digunakan untuk menyertakan berbagai proses hidrogenasi katalitik yang digunakan dalam *refining* bahan bakar atau untuk pemurnian produk seperti pelarut industri. Berbeda dengan *hydrocracking*, *hydrotreating* menghasilkan sangat sedikit perubahan volatilitas pada spesies kimia (Hidayah Dwi Lestari, 2006)

Secara umum, proses *hydrotreating* dibagi menjadi 2, yaitu: *hydrogenolysis* dan *hydrogenation*. Pada *hydrogenolysis* carbon yang berikatan dengan atom tunggal mengalami pemisahan oleh hidrogen. Atom tunggal merupakan atom selain hidrogen yang biasanya ada dalam petroleum, seperti sulfur, nitrogen, oksigen dan logam. Pada *hydrogenation*, hidrogen ditambahkan pada molekul tanpa memutuskan ikatan. Terdapat 2 proses penting yang akan dibahas dalam laporan ini, yaitu *hydrodesulfurization* (HDS) yang termasuk dalam *hydrogenolysis* dan *hydrodearomatization* (HDA) yang termasuk dalam *hydrogenation*. (Ancheyta, 2011)



Gambar II.3 Reaksi *Hydrotreating* Secara Umum
(Ancheyta, 2011)

Tabel II.3 Konstanta Kesetimbangan dan Entalpi *Hydrotreating*

Reaction	log ₁₀ K _{eq} at Temperature (°C):					ΔH ²⁹⁸
	25	100	200	300	400	
Hydrodesulfurization						
C ₃ H ₇ - SH + H ₂ ⇌ C ₃ H ₈ + H ₂ S	10.57	8.57	6.92	5.87	5.15	-57
Thiophene + 3H ₂ ⇌ nC ₄ H ₁₀ + H ₂ S	30.84	21.68	14.13	9.33	6.04	-262
Benzothiophene + H ₂ ⇌ ethylbenzene + H ₂ S	29.68	22.56	16.65	12.85	10.20	-203
Dibenzothiophene + 2H ₂ ⇌ biphenyl + H ₂ S	24.70	19.52	15.23	12.50	10.61	-148
Hydrodenitrogenation						
Indole + 3H ₂ ⇌ ethylbenzene + NH ₃	—	—	—	7.8	5.0	-49
Carbazole + 2H ₂ ⇌ biphenyl + NH ₃	—	—	—	6.8	5.1	-126
Pyridine + 5H ₂ ⇌ n-pentane + NH ₃	—	—	—	8.9	4.4	-362
Quinoline + 4H ₂ ⇌ propylbenzene + NH ₃	—	—	—	7.0	3.3	-272
Hydrogenation of aromatics						
Naphthalene + 2H ₂ ⇌ tetralin	—	—	1.26	-1.13	-2.80	-140
Tetralin + 3H ₂ ⇌ <i>trans</i> -decalin	—	—	0.74	-2.95	-5.56	-193
Cyclohexylbenzene + 3H ₂ ⇌ cyclohexylhexane	—	—	2.47	-1.86	-4.91	-295
Phenanthrene + 4H ₂ ⇌ octahydrophenanthrene	—	—	1.16	-3.64	-7.12	-251

^aStandard enthalpy of reaction in kJ/mol organic reactant.

(Ancheyta, 2011)

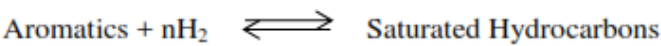
Tabel II.4 Nilai Orde Reaksi dan *Activation Energy*

Feed ^a	Density at 15°C	Sulfur (wt%)	Distillation Range (°C)	<i>n</i>	<i>E_A</i> (kcal/mol)
<i>Reaction Orders Calculated from Experimental Data</i>					
SRGO	0.861	1.31	213–368	1.57	20.3
SRGO	0.843	1.32	188–345	1.53	
HSRGO	0.862	1.33	142–390	1.65	
SRGO-LCO	0.879	1.78	209–369	1.63	16.5
VGO	0.907	2.14	243–514	2.09	33.1
SRGO-LCO	0.909	2.44	199–370	1.78	16.37
Residue oil	0.910	3.45	—	2.0	68.6
Residue oil	0.950	3.72	281–538	2.0	29.0
Residue oil	1.007	5.30	—	2.5	36.1
AR	0.995	5.86	—	2.0	29.0
<i>Assumed Values of Reaction Orders</i>					
Used oil	0.900	0.70	—	1.0	19.6
Residue oil	0.969	1.45	—	1.0	24.0
SRGO	—	1.47	—	1.65	25.0
Residue oil	0.964	2.90	—	1.0	18.3
CGO	0.984	4.27	196–515	1.5	33.0

^aSRGO, straight-run gas oil; HSRGO, heavy straight-run gas oil; LCO, light cycle oil; VGO, vacuum gas oil; AR, atmospheric residue; CGO, coker gas oil.

II.4.1 Hidrogenasi Aromatik (HDA)

Hidrogenasi senyawa aromatik adalah reaksi reversibel dan eksotermis dengan panas reaksi berkisar 63-71 kJ / mol. Dalam kondisi *hydrotreating* yang biasanya, konversi seluruhnya dari aromatik tidak mungkin dan sebagai hasilnya, kinetika dipersulit oleh reaksi balik yang signifikan pada suhu tinggi.



Suhu tinggi, kecepatan ruang yang rendah dan tekanan parsial hidrogen yang tinggi diperlukan untuk mencapai proses hidrogenasi aromatik. Rentang dari variabel proses hidrogenasi aromatik ditunjukkan pada tabel berikut.

Tabel II.5 Rentang Variabel Proses HDA

No.	Variabel Proses	Range
1	Temperatur	270-340°C
2	Tekanan	0,68-20,7 Mpa
3	Hidrogen, <i>per unit of feed for Consumption</i>	36-142 m ³ /m ³

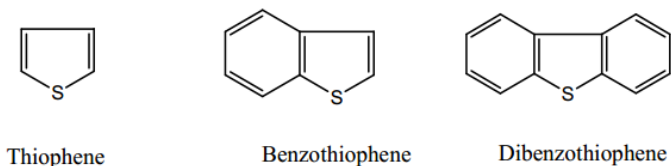
(Owusu-Boakye, 2005)

Dengan adanya katalis dan gas hidrogen, kelompok aromatik terhidrogenasi menjadi *hydroaromatic* dan naftena. Semakin banyak cincin pada gugus aromatik, secara termodinamika akan lebih menguntungkan pada reaksi hidrogenasi. Mono-aromatik adalah kelompok yang paling reaktif dan hal ini disebabkan stabilitas yang sangat tinggi dari cincin benzena yang timbul dari resonansi. Poli-aromatik di sisi lain, mudah terhidrogenasi dan dapat menjalani siklus hidrogenasi dan dehidrogenasi. Pada umumnya, untuk spesies aromatik yang

mengandung lebih dari satu cincin, hidrogenasi berlangsung melalui langkah-langkah reversibel berturut-turut dan setiap tahapan membutuhkan kondisi yang lebih (suhu dan tekanan yang lebih tinggi dan waktu yang lebih lama) untuk saturasi (Owusu-Boakye, 2005).

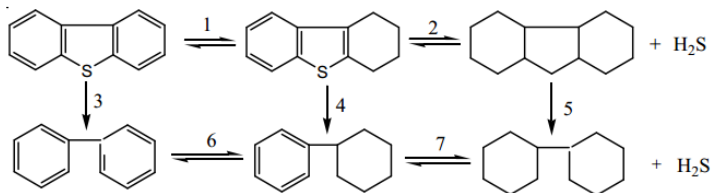
II.4.2 Hidrodesulfurisasi (HDS)

Proses hidrodesulfurisasi (HDS) sekarang banyak digunakan dalam industri perminyakan. HDS adalah proses katalitik dimana senyawa sulfur yang ada didalam minyak mentah diubah menjadi bahan yang bebas sulfur. Sulfur dalam minyak dapat ditemui dalam bentuk *thiophene* (tahan terhadap proses) dan *sulfide* (dapat dengan mudah diproses)



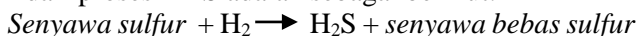
Gambar II.4 Turunan Senyawa *Thiophene*

Studi menunjukkan bahwa semakin tinggi tingkat cincin dalam senyawa, maka semakin reaktif. Senyawa sulfur paling tidak reaktif adalah *thiophene*. Penghilangan sulfur dengan adanya katalis dan gas hidrogen akan membentuk gas hidrogen sulfida (H_2S) sebagai produk samping yang dapat menghambat reaksi *hydrogenation* dari senyawa aromatik. Studi menunjukkan bahwa proses *hydrotreating* dengan katalis $Ni-Mo/Al_2O_3$ pada tekanan parsial hidrogen yang tinggi akan lebih mengarah pada tahap - *hydrogenation* (Owusu-Boakye, 2005).



Gambar II.5 Mekanisme Reaksi Hidrodesulfurisasi

Reaksi umum dari proses HDS adalah sebagai berikut:



Senyawa sulfur dengan adanya katalis bereaksi dengan hidrogen dan dikonversi ke hidrokarbon dan hidrogen sulfida. Hidrogen sulfida yang diperoleh dalam fase gas dan dapat dengan mudah dihilangkan (Porgar dan Rahmanian, 2015).

II.5 Kinetika Reaksi

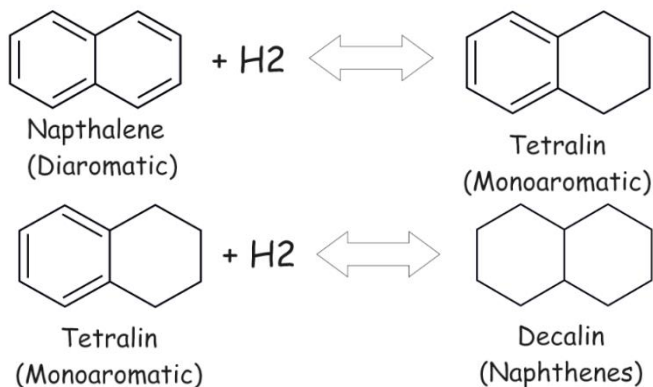
Terdapat beberapa model untuk kinetika reaksi hydrotreating. Salah satunya adalah metode *Langmuir-Hinshelwood*. Model ini memiliki mekanisme sebagai berikut:

1. Reaktan teradsorbsi ke dalam sisi aktif dari permukaan katalis.
2. Reaksi berjalan dalam fase solid lebih dominan daripada proses adsorpsi reaktan, absorpsi reaktan dan reaktan dalam larutan untuk menghasilkan produk.
3. Produk mengalami desorpsi dari sisi aktif menuju larutan. (Mapiour, 2009)

Tabel II.6 Parameter Kinetika Reaksi

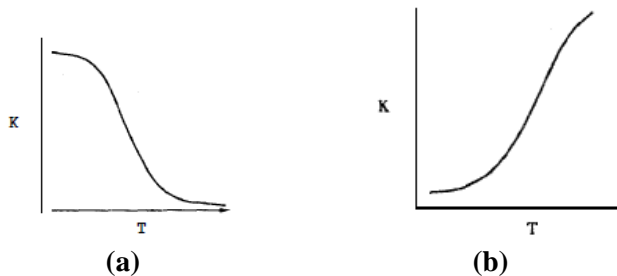
Konstanta	Parameter	Unit
k_{ad}	50000	m^3 / kmol
k	$2,5 \times 10^{12} \exp (-19384/T)$	$(\text{m}^3)^{2,16} / \text{kg} (\text{kmol})^{1,16} \cdot \text{s}$
k_{Di}^*	$8,5 \times 10^2 \exp (-12140/T)$	$\text{m}^3 / \text{kg} \cdot \text{s}$
k_{Mono}^*	$6,04 \times 10^2 \exp (-12414/T)$	$\text{m}^3 / \text{kg} \cdot \text{s}$

Persamaan kinetika reaksi untuk reaksi hidrogenasi aromatik poliaromatik (*naphthalene*) dan hidrodesulfurisasi senyawa sulfur (*dibenzothiophene*) yang terkandung dalam minyak diesel dikembangkan dengan menggunakan model *Langmuir-Hinshelwood* sehingga didapatkan parameter seperti pada **Tabel II.6**. Pada proses hidrogenasi aromatik, senyawa *naphthalene* akan direaksikan dengan gas hidrogen menjadi senyawa monoaromatik *tetralin* kemudian terjadi reaksi seri dengan hidrogen kembali menjadi senyawa *decalin* seperti yang ditunjukkan **Gambar II.6** (Chowdhury dkk, 2002).



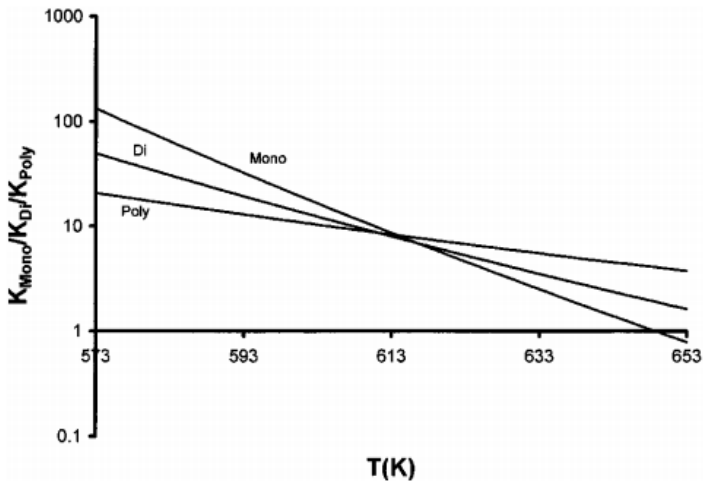
Gambar II.6 Reaksi Hidrogenasi Aromatik *Naphthalene*

Reaksi reversibel seperti hidrogenasi aromatik sangat dipengaruhi oleh faktor kesetimbangan reaksi. Ketika suatu reaksi reversibel berada dalam keadaan ekuilibrium, laju reaksi ke arah reaksi utama maupun sebaliknya adalah nol (Fogler, 2011).



Gambar II.7 Hubungan Konstanta Kesetimbangan dengan Temperatur (a)Reaksi Eksotermik dan (b)Reaksi Endotermik. (Fogler ,2011)

Gambar II.7 menunjukkan hubungan konstanta kesetimbangan dengan temperatur pada reaksi eksotermik dan endotermik (tipikal) sesuai dengan prinsip *Le Chatelier*. Pada reaksi eksotermik, nilai konstanta kesetimbangan menurun seiring dengan naiknya suhu, sedangkan nilai konstanta kesetimbangan reaksi endotermik meningkat seiring dengan naiknya suhu (Fogler, 2011).



Gambar II.8 Konstanta Kesetimbangan Reaksi HDA

(Chowdurry dkk, 2002)

Persamaan pemodelan secara matematis reaktor plug flow mengikuti persamaan berikut :

$$F_{j0} - F_j + \int_V r_j dV = \frac{dN_j}{dt}$$

Dimana : F_{j0} = Mol reaktan awal

F_j = Mol reaktan akhir

dV = Elemen volume reaktor

$\frac{dN_j}{dt}$ = Akumulasi reaktan di reaktor

= 0 apabila *steady state*

r_j = Laju konsumsi reaktan (laju reaksi)

(Fogler, 2011)

Nilai r_j (laju konsumsi reaktan dalam reaksi) pada persamaan diatas diperoleh dari persamaan laju reaksi *Naphthalene* (diaromatik) menjadi *Tetralin* (Monoaromatik) yang dituliskan seperti berikut.

$$r_{Di} = k_{Di}^* C_{Di} - k_{-Di} C_{Mono}$$

Dengan definisi konstanta kesetimbangan :

$$K_{Di} = \frac{k_{Di}^*}{k_{-Di}}$$

Persamaan laju reaksi *Tetralin* (Monoaromatik) menjadi *Decalin* (Senyawa jenuh/ *Naphthene*) dituliskan seperti berikut.

$$r_{Mono} = k_{Mono}^* C_{Mono} - k_{-Mono} C_{Naph}$$

$$K_{Mono} = \frac{k_{Mono}^*}{k_{-Mono}}$$

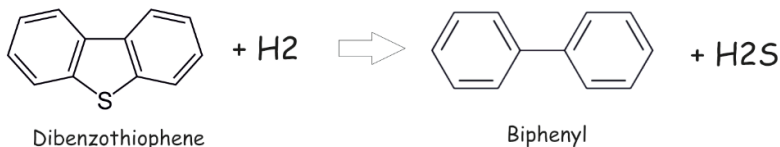
Persamaan laju reaksi r_{Mono} dan r_{Di} diatas dapat digunakan dengan menganggap senyawa hidrogen yang digunakan dalam reaksi hidrogenasi aromatik maupun hidrodesulfurisasi digunakan secara berlebih secara stoikiometri reaksi (Chowdurry dkk, 2002).

Nilai konstanta kesetimbangan reaksi hidrogenasi aromatik bervariasi seiring dengan temperatur seperti yang digambarkan pada **Gambar II.8**. **Gambar II.8** menggambarkan nilai konstanta kesetimbangan reaksi penjumlahan senyawa poliaromatik, diaromatik dan monoaromatik pada berbagai temperatur dan cenderung turun seiring naiknya temperature (menunjukkan reaksi hidrogenasi aromatik adalah reaksi eksotermis), pada grafik semilog. Dasar dari kurva pada **Gambar II.8** adalah persamaan Van't Hoff berikut:

$$\frac{d(\ln K_{\text{Poly/Di/Mono}})}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{Poly/Di/Mono}}}{RT^2}$$

(Chowdurry dkk, 2002)

Pada reaksi hidrosulfurisasi, senyawa *dibenzothiophene* akan direaksikan dengan gas hidrogen menjadi senyawa bebas sulfur yaitu *biphenyl* dan gas H_2S .



Gambar II.9 Reaksi Hidrosulfurisasi *Dibenzothiophene*

Persamaan laju pengurangan senyawa sulfur dituliskan seperti berikut.

$$r_S = \frac{k_C^{1,6} C_{H_2}^{0,56}}{1 + k_{ad} C_{H_2S}}$$

(Chowdurry dkk, 2002)

Berdasarkan persamaan kinetika reaksinya, reaksi HDS tergolong ke dalam reaksi non-elementer, yakni jenis reaksi yang laju reaksi nya berhubungan tidak berbanding lurus dengan konsentrasi reaktannya (terlihat dari adanya penyebut pada

persamaan). Sedangkan sebaliknya, reaksi yang memiliki hubungan berbanding lurus antara konsentrasi reaktan dengan persamaan laju reaksinya, disebut juga sebagai reaksi elementer (Foggler, 2011).

II.6. Faktor Proses Hydrotreating

Dalam proses *hydrotreating*, terdapat 4 variabel proses yang penting dan mempunyai pengaruh konversi reaksi dan selektivitas, yaitu: Tekanan total dan tekanan parsial hidrogen, suhu reaksi, rasio laju hidrogen dengan minyak serta *space velocity*. Berikut kondisi operasi *hydrotreating* pada berbagai macam fraksi petroleum. (Ancheyta, 2011)

Tabel II.7 Kondisi Operasi yang Umum Digunakan pada Proses HDT

Type of Feed	Temperature (°C)	Pressure (psig)	LHSV
Naphtha	280–425	200–800	1.5–5.0
Gas oil	340–425	800–1600	0.5–1.5
Resid	340–450	2000–3000	0.2–1.0

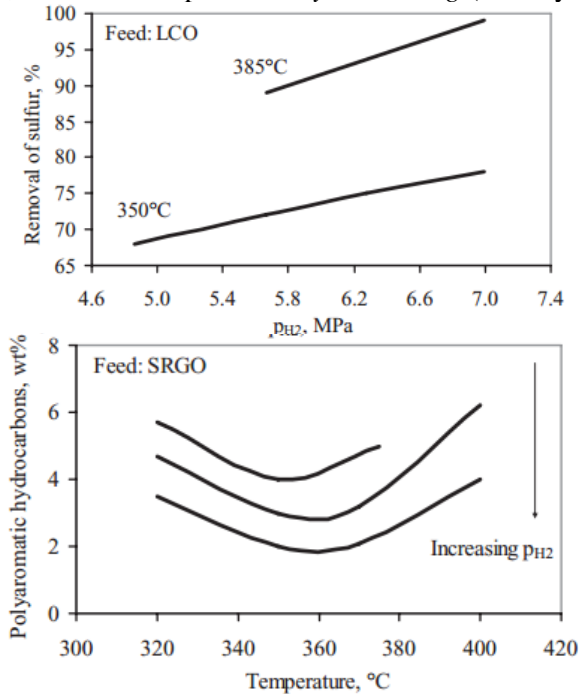
(Ancheyta, 2011)

Tekanan total dari *hydrotreating* ditentukan dengan desain reaktor sedangkan tekanan parsial hidrogen dapat dihitung dengan perkalian antara tekanan total dengan kemurnian hidrogen. Pada umumnya, saat unit *hydrotreater* beroperasi pada tekanan parsial hidrogen yang tinggi, terdapat beberapa efek yang dihasilkan, yaitu:

1. Umur katalis panjang
2. Kemampuan untuk proses feed yang lebih berat
3. Kapasitas lebih besar
4. Konversi lebih tinggi (Ancheyta, 2011).

Laju deaktivasi katalis meningkat dengan tekanan operasi yang rendah karena terbentuknya *coke*. Oleh karena itu, perlu digunakan tekanan hidrogen yang tinggi, tetapi tetap dalam kapasitas desain peralatan. Untuk mencapai keadaan tersebut, diperlukan kemurnian gas hidrogen yang tinggi. Pada tekanan parsial hidrogen yang tinggi, penghilangan impuritis menjadi lebih

mudah, tetapi operasi reaktor menjadi lebih mahal dan konsumsi hidrogen menjadi lebih tinggi. Semakin tinggi tekanan parsial hidrogen, semakin baik performa *hydrotreating* (Ancheyta, 2011).



Gambar II.10 Grafik Pengaruh Tekanan Parsial Hidrogen terhadap Penghilangan Sulfur dan Senyawa Aromatik (Ancheyta, 2011)

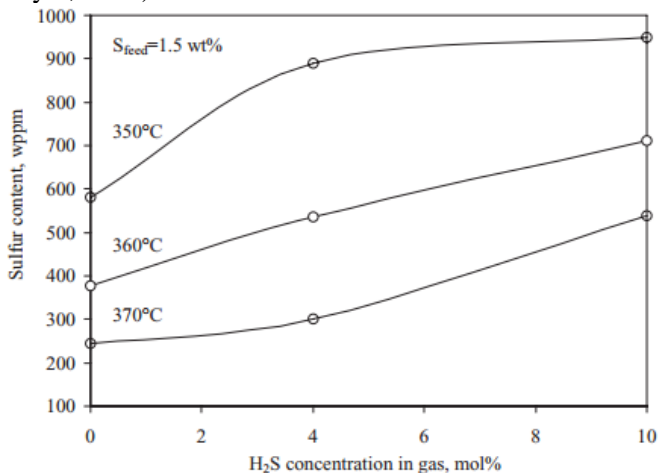
Suhu reaktor menentukan tipe senyawa yang dapat dihilangkan dari *feed* dan usia katalis. Peningkatan suhu akan meningkatkan laju reaksi sehingga meningkatkan menghilangkan aromatik. Tetapi, sama halnya dengan tekanan operasi, di mana suhu juga mempunyai titik batas, karena dapat menyebabkan terjadinya *thermal cracking*, yang menyebabkan *formation* dari molekul hidrokarbon ringan. Dan membuat katalis mengalami deaktivasi lebih cepat. *Thermal cracking* akan menyebabkan

terbentuknya olefin dengan reaksi eksotermis, sehingga membuat suhu reaktor menjadi tinggi dan melewati batas aman suhu operasi (Ancheyta, 2011).

Rasio H_2 dengan minyak merupakan perbandingan laju H_2 dalam scf/day dan minyak dalam bbl/day, atau dirumuskan menjadi berikut.

$$H_2/oil = \frac{\text{total hydrogen gas to the reactor, scf/day}}{\text{total feed to the reactor, bbl/day}} [=] \frac{\text{scf}}{\text{bbl}}$$

Recycle proses, di luar aspek ekonomi, diperlukan untuk menjaga tekanan parsial hidrogen dalam reaktor. Penggunaan hidrogen berlebih bertujuan untuk meningkatkan konversi dan penghilangan impuritis serta membuat umur katalis lebih panjang. Tetapi terdapat batasan untuk nilai rasio *gas to oil*. Hal itu dikarenakan untuk laju gas yang besar, perubahan tekanan parsial akan berdampak sedikit dan tidak ada keuntungan yang diperoleh. Tetapi laju gas yang terlalu tinggi dari yang dibutuhkan akan membuat kebutuhan pemanas dan pendingin yang lebih, sehingga menjadi pertimbangan dibandingkan dengan kelebihanannya (Ancheyta, 2011).



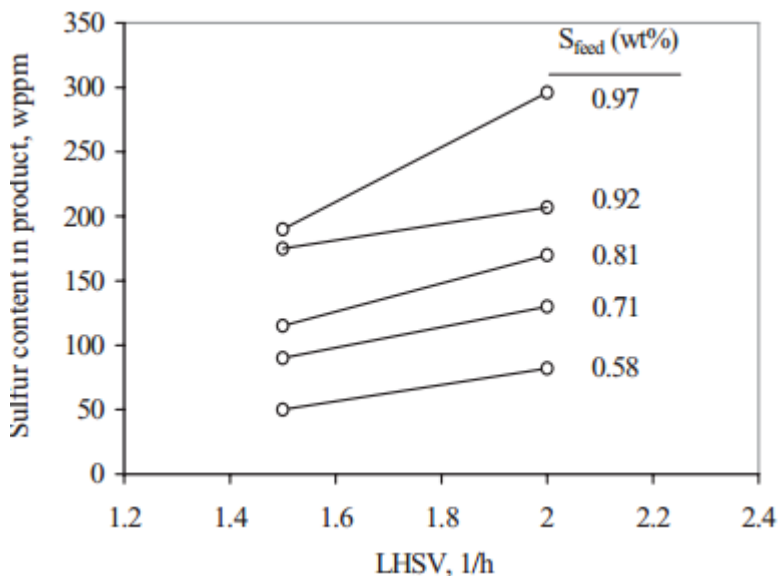
Gambar II.11 Pengaruh H_2S Terhadap Kadar Sulfur Produk

Penggunaan *feed* dengan kadar sulfur tinggi dan produk dengan kadar sulfur rendah akan membuat konsentrasi gas H₂S yang tinggi pada sistem *recycle* sehingga membuat kemurnian hidrogen dan tekanan parsialnya berkurang. Konsentrasi H₂S yang tinggi akan menghambat reaksi HDS sebesar 3-5% untuk setiap 1% vol H₂S dalam *recycle*. Sehingga secara tidak langsung membuat kebutuhan katalis bertambah sebesar 3-5%. Kadar H₂S sekecil apapun akan menurunkan laju reaksi (misal dengan konsentrasi sebesar 0.3% mol akan menurunkan laju reaksi sebesar 5%) (Ancheyta, 2011).

Space velocity merupakan variabel proses yang biasa digunakan untuk memperkirakan jumlah katalis dalam reaktor dibanding dengan jumlah feed tertentu. *Space velocity* biasanya dirumuskan dalam basis volum (LHSV: *liquid hourly space velocity*).

$$\text{LHSV} = \frac{\text{total volumetric feed flow rate to the reactor}}{\text{total catalyst volume}} [=] \text{h}^{-1}$$

Pada proses *hydrotreating*, untuk menunjukkan *space velocity* digunakan istilah LHSV. *Space velocity* berbanding terbalik secara proporsional dengan waktu tinggal. Dengan meningkatnya LHSV maka waktu tinggal akan berkurang. Oleh karena itu, berkurangnya LHSV akan membuat kadar sulfur dalam produk berkurang. Operasi pada LHSV yang tinggi akan membutuhkan suhu reaktor yang tinggi pada penghilangan sulfur yang sama. Hal tersebut akan menyebabkan umur katalis menjadi pendek. (Ancheyta, 2011)



Gambar II.12 Pengaruh LHSV Terhadap *Sulfur Removal*
(Ancheyta, 2011)

II.7 Yield dan Konversi

Yield (based on feed) adalah banyaknya (mol atau massa) produk yang diinginkan (*desired product*) dibagi dengan banyaknya reaktan yang tersedia sebelum reaksi terjadi.

$$Yield \text{ (based on feed)} = \frac{\text{massa produk yang dihasilkan}}{\text{massa reaktan yang tersedia}}$$

Umumnya besarnya *yield* suatu reaksi yang diprediksi secara teoritis tidak sama dengan *yield* yang terjadi pada reaksi pada kenyataannya, hal ini disebabkan beberapa alasan seperti adanya pengotor pada reaktan, kebocoran sistem reaktor, reaksi samping dan reaksi reversibel.

Konversi adalah banyaknya reaktan yang terkonversi menjadi produk (mol atau massa) dibagi reaktan awal yang tersedia sebelum reaksi terjadi.

$$\text{Konversi} = \frac{\text{massa reaktan yang terkonversi menjadi produk}}{\text{massa reaktan awal yang tersedia}}$$

(David M Himmelblau, 2012)

II.8 Energi Aktivasi dan Hukum Arrhenius

Energi Aktivasi secara umum di definisikan sebagai energi minimum yang harus dimiliki oleh molekul-molekul reaktan suatu reaksi agar reaksi tersebut dapat terjadi. Energi aktivasi adalah selisih energi rata-rata molekul reaktan yang bereaksi dengan energi rata-rata dari semua molekul reaktan yang ada. Terdapat hubungan antara energi aktivasi dengan karakteristik laju reaksi, semakin besar energi aktivasi suatu reaksi, maka semakin sensitif pula nilai laju reaksi dari reaksi tersebut terhadap suhu (Foggler, 2011).

Hukum Arrhenius menyatakan ketergantungan konstanta laju reaksi terhadap suhu dan dinyatakan melalui persamaan Arrhenius :

$$k_A(T) = Ae^{-E/RT}$$

k_A = Konstanta laju reaksi

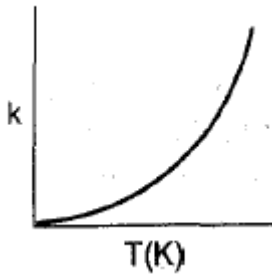
A = Faktor eksponensial

E = Energi aktivasi

R = Konstanta gas ideal

T = Temperatur

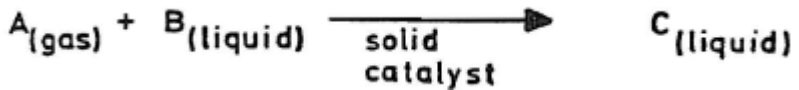
Grafik hubungan temperatur dengan nilai konstanta laju reaksi menurut persamaan Arrhenius terdapat pada **Gambar II.13**.

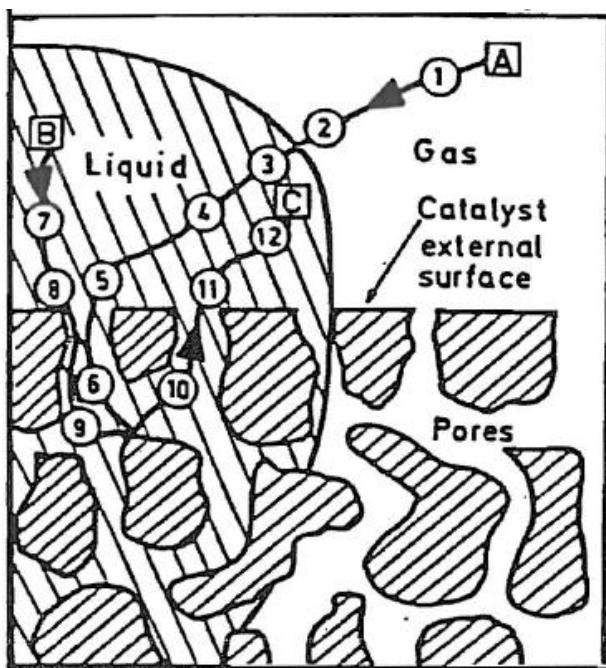


Gambar II.13 Hubungan Nilai Konstanta Laju Reaksi dengan Temperatur

II.9 Reaksi 3 Fase

Secara mikro, mekanisme reaksi *gas-solid-liquid* dengan liquid tak volatil dan reaktan gas serta katalis *solid* dapat diilustrasikan pada **Gambar II.14**. Reaksi ini dituliskan sebagai berikut :





Gambar II.14. Mekanisme Reaksi 3 Fase.

Reaksi ini diawali dengan adanya reaktan gas di sekitar permukaan *gas-liquid* yang larut dalam *liquid* melalui permukaan *liquid*. Lalu reaktan gas yang terlarut dalam *liquid* bersama-sama dengan reaktan fase liquid bergerak menuju permukaan katalis solid, berdifusi ke dalam poros katalis dan bereaksi disana. Setelah bereaksi maka senyawa yang terbentuk akan berdifusi ke luar katalis dan reaktan lain (yang berada di luar katalis) berdifusi ke permukaan katalis dan begitu seterusnya (Erdogan Alper, 1983).

II.10 Katalis

Katalis adalah senyawa yang dapat meningkatkan laju suatu reaksi tanpa senyawa tersebut ikut terpakai dan setelah reaksi berakhir, senyawa tersebut akan kembali ke bentuk awal tanpa terjadi perubahan kimia. Suatu katalis berperan dalam reaksi tetapi

bukan sebagai pereaksi ataupun produk. Katalis berperan dengan menurunkan energi aktivasi. Dengan menurunnya energi aktivasi maka pada suhu yang sama reaksi dapat berlangsung lebih cepat. Sehingga untuk membuat reaksi terjadi, tidak diperlukan energi yang lebih tinggi. Selain itu juga katalis dapat berperan meningkatkan selektivitas suatu reaktan agar menghasilkan produk sesuai yang diinginkan.

Katalis *hydrotreating* komersial yang biasa digunakan adalah $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$, dan $\text{NiW/Al}_2\text{O}_3$. Katalis $\text{NiW/Al}_2\text{O}_3$ jarang digunakan karena harga katalis yang cukup mahal dibandingkan katalis $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ dan $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$. Pemilihan antara katalis $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ versus katalis $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ untuk reaksi *hydrotreating* berdasarkan pada umpan yang akan diolah. CoMo mempunyai aktivitas yang lebih baik untuk proses hidrodesulfurisasi (HDS) sedangkan NiMo baik untuk hidrogenitrogenasi (HDN) dan hidrogenasi (HYD) (Antos dan Aitani, 2004).

Katalis *hydrotreating* terdiri dari tiga komponen utama yaitu komponen aktif, promotor, dan penyangga. Komponen aktif merupakan pusat aktif katalis yang berfungsi untuk mempercepat dan mengarahkan reaksi yang menghubungkan dengan aktivitas dan selektivitas. Komponen aktif yang digunakan dalam katalis *hydrotreating* adalah molibdenum (Mo) dan tungsten (W). Tungsten jarang digunakan sebagai komponen aktif dibandingkan dengan Mo, karena harganya yang jauh lebih mahal. Kadar Mo dalam katalis sebesar 10-30%-b, yang biasa digunakan 16-28%-b dalam bentuk oksida (MoO_3) (Fujikawa,dkk, 2003).

Promotor ditambahkan pada katalis dengan tujuan untuk meningkatkan kinerja katalis (aktivitas dan/atau stabilitas dan/atau selektivitas). Promotor yang biasa digunakan adalah kobalt (Co) atau nikel (Ni). Kadar kobalt atau nikel yang digunakan dalam katalis *hydrotreating* berkisar antara 1-4%-b (Hidayah Dwi Lestari,dkk, 2006).

Penyangga berfungsi untuk menyediakan permukaan yang luas untuk menebarkan komponen aktif agar permukaan kontaknya

lebih luas dan efisien. Penyangga merupakan komponen terbesar dalam katalis sehingga harus dipilih yang memiliki stabilitas dan konduktivitas yang tinggi, serta harga yang murah. Bahan penyangga yang digunakan untuk katalis *hydrotreating* adalah alumina (Al_2O_3), silika-alumina, silika, zeolit, kieselguhr, dan magnesita, dengan luas permukaan antara 100-300 m^2/g . Bahan penyangga yang paling umum digunakan adalah gamma alumina atau $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Hidayah Dwi Lestari,dkk, 2006)

II.11 Posisi Penelitian (*State of Art*)

Penelitian mengenai penjenjuran dan pengurangan kadar sulfur pada minyak pelumas bekas dengan menggunakan proses hidrogenasi serta proses hidrodessulfurisasi bukanlah penelitian yang pertama, namun penelitian ini masih belum begitu banyak. Penelitian terdahulu lebih banyak membahas proses hidrogenasi dan hidrodessulfurisasi secara terpisah dan menggunakan katalis yang berbeda-beda pula.

Penelitian mengenai efek kondisi operasi reaksi hidrodessulfurisasi pada *Vacuum Gas Oil* mempelajari proses *hydrotreating* menggunakan *vacuum gas oil* yang mendidih pada suhu 611-833 K menggunakan *trickle bed reactor* dan *cobalt-molybdenum* komersial pada alumina sebagai katalis dengan kisaran suhu 583-643 K, *range liquid hourly space velocity* (LHSV) 1,5- 3,75 h^{-1} , tekanan hidrogen dijaga konstan pada 3,5 MPa dan perbandingan hidrogen terhadap rasio umpan sekitar 250 lt / lt berjalan melalui eksperimen dan ketika kondisi *steady-state* tercapai, produk diperoleh. Produk *hydrotreated* difraksinasi dengan unit distilasi laboratorium (Karim dkk, 2008)

Hasil penelitian menunjukkan bahwa kandungan aromatik pada *vacuum gas oil* menurun sedangkan penghilangan belerang meningkat dengan meningkatnya suhu operasi dan pengurangan *liquid hourly space velocity* (LHSV). Sifat, viskositas, densitas, titik nyala, dan residu karbon produk menurun dengan meningkatnya suhu operasi (Karim dkk, 2008).

Penelitian mengenai proses hidrodesulfurisasi minyak bumi dengan katalis Co-Mo dalam *slurry reactor* mempelajari hidrodesulfurisasi (HDS) pada *crude oil* pada reaktor *three-phase slurry* dengan katalis *cobalt-molybdenum* (CoMo/ γ -Al₂O₃). Pengaruh *space velocity* dan panjang dari reaktor pada tingkat konversi dan efektivitas katalis untuk proses HDS telah diselidiki. Utamanya kinetika laju reaksi untuk proses tersebut dan persamaan Arrhenius untuk laju konstan digunakan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa faktor efektivitas untuk katalis di sepanjang reaktor menurun sekitar 83% (Porgar dan Rahmanian, 2015).

Penelitian mengenai pemodelan *trickle-bed reactor* pada proses desulfurisasi dan hidrogenasi aromatik minyak diesel mengemukakan persamaan kinetika untuk proses hidrodesulfurisasi dan hidrogenasi dearomatik (hidrodearomatik) setelah melakukan percobaan tersebut pada temperatur 300-380 °C, tekanan 2-8 MPa, LHSV 1-4 jam⁻¹ dan *H2 to oil ratio* sebesar 250. Katalis yang digunakan adalah Ni-Mo (Nickel-Molybdenum) dengan alumina (Al₂O₃) sebagai *support catalyst*. Untuk proses hidrodesulfurisasi persamaan yang dikemukakan :

$$r_{Ar-S} = - \frac{k C_{Ar-S}^{m_1} C_{H_2}^{m_2}}{1 + k_{ad} C_{H_2S}}.$$

Sedangkan persamaan yang dikemukakan untuk hidrodearomatik adalah :

$$r_{Poly} = - k_{Poly}^* C_{Poly} + k_{-Poly} C_{Di}$$

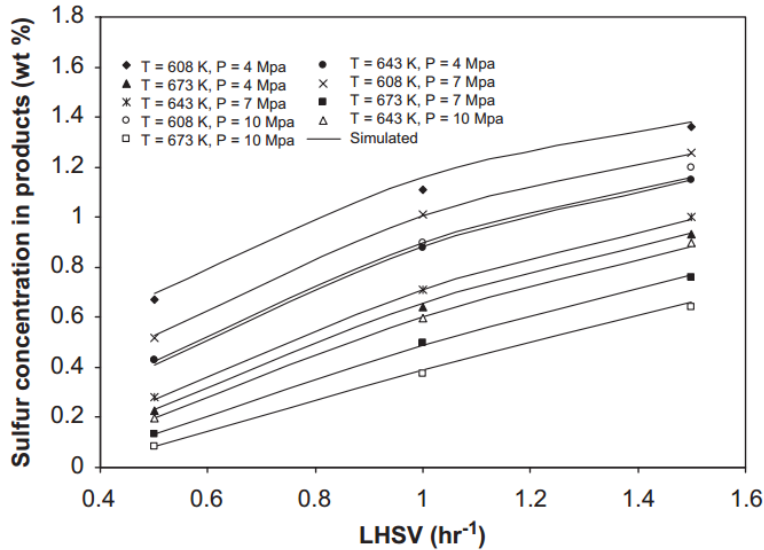
$$r_{Di} = - k_{Di}^* C_{Di} + k_{-Di} C_{Mono}$$

$$r_{Mono} = - k_{Mono}^* C_{Mono} + k_{-Mono} C_{Naph}$$

Reaksi hidrogenasi aromatik disini dibagi dalam 3 macam, yakni hidrogenasi aromatik poliaromatik, diaromatik dan aromatik dan

merupakan reaksi reversibel sehingga di pengaruhi konstanta kesetimbangan reaksi. Nilai tiap-tiap konstanta dalam persamaan tersebut terdapat di **Tabel II.6** (Chowdhury dkk, 2002).

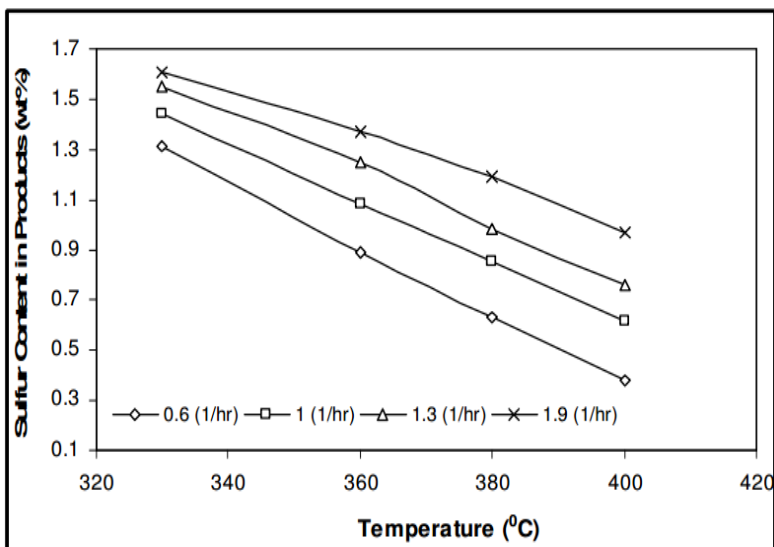
Berdasarkan penelitian tentang estimasi parameter kinetika dan simulasi *trickle-bed reactor* untuk reaksi hidrodesulfurisasi minyak bumi (Jarullah, 2011), didapatkan bahwa suhu yang semakin tinggi dan LHSV yang semakin rendah akan membuat konsentrasi sulfur dalam produk yang semakin rendah.



Gambar II.15 Pengaruh Suhu dan LHSV Terhadap Konsentrasi Sulfur

(Jarullah dkk, 2011)

Penelitian “*Modelling, Simulation and Optimization of Bai-Hasan Wide Distillate Hydrodesulfurization*” mengenai reaksi hidrodesulfurisasi memberikan hasil bahwa seiring meningkatnya suhu dan menurunnya lHSV akan membuat konsentrasi sulfur dalam produk semakin rendah.



Gambar II.16 Pengaruh Suhu dan LHSV terhadap konsentrasi sulfur

(Hameed, 2013)

Penelitian mengenai proses penjenruhan dan pengurangan kadar sulfur pada minyak pelumas bekas mentah” bertujuan untuk mempelajari pengaruh parameter operasi seperti temperatur reaktor, laju alir minyak pelumas mentah (*liquid umpan*), dan laju alir gas H_2 (gas umpan) terhadap penjenruhan dan kadar sulfur pada minyak pelumas mentah dalam reaktor hidrogenasi dan hidrodesulfurisasi. *Software* yang digunakan untuk mensimulasi proses ini adalah ASPEN HYSYS. Untuk variabel yang digunakan adalah *Liquid Hour Space Velocity* (LHSV) sebesar 1,5 jam⁻¹, 2,25 jam⁻¹, 3 jam⁻¹, 3,75 jam⁻¹ dan temperatur reaktor sebesar 543K, 563K, 583K, 603K, 623K, dan 643K.

Dari hasil simulasi dapat disimpulkan bahwa kadar sulfur meningkat seiring meningkatnya *Liquid Hour Space Velocity* dan menurun seiring meningkatnya temperatur reaktor. Sedangkan kadar kejenuhan menurun seiring meningkatnya *Liquid Hour Space Velocity* dan meningkat seiring meningkatnya temperatur

reaktor. Kondisi operasi yang optimal untuk menghasilkan *base oil* tipe III pada kondisi : temperatur 643K dan LHSV sebesar 1,5 jam⁻¹, rasio gas H₂ dengan minyak pelumas sebesar 250 l/l dan tekanan sebesar 2.1 MPa (Prakoso dan Tethawati, 2016).



BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

III.1 Tahapan Penelitian

Dalam penelitian ini, disusun tahapan sebagai berikut

1. Menguji kandungan minyak pelumas bekas.
2. Membuat skema alat percobaan.
3. Menetapkan variabel percobaan berdasarkan literatur.
4. Menetapkan parameter kinetika reaksi Hidrogenasi Aromatik (HDA) dan Hidrodesulfurisasi (HDS) berdasarkan literatur.
5. Melakukan simulasi dengan bantuan ASPEN PLUS V8.8.

III.2 Kandungan Minyak Pelumas Bekas

Telah dilakukan uji laboratorium minyak pelumas bekas di Intertek pada tahun 2015. Berikut hasil uji intertek dimuat dalam **Tabel III.1**. Metode input data ke dalam ASPEN PLUS V8.8 sebagai berikut.

1. Data *distillation volume* diinputkan ke dalam assay ASPEN PLUS dengan properti *kinematic viscosity* dan *specific gravity* sehingga didapatkan kumpulan *pseudocomponent* yang ditandai dengan inisial “PC”
2. Persentase senyawa aromatik didapatkan dengan mengurangi keseluruhan sampel dengan persen massa kejenuhan (*saturation*), sehingga didapatkan persentase massa senyawa aromatik sebesar 10,97 %. Selanjutnya digunakan senyawa *Naphthalene* untuk mewakili senyawa aromatik.
3. Persentase senyawa sulfur sebesar 0,2468 %. Senyawa sulfur diwakili dengan senyawa *Dibenzothiophene*.
4. Senyawa *light ends* yaitu *isobutane* (iC₄), *butane* (C₄) dan *pentane* (nC₅) diinputkan setelah diubah dari persen mol menjadi persen massa sesuai dengan nilai yang ada pada **Tabel III.1**.

Tabel III.1 Hasil Uji Laboratorium Intertek Tahun 2015

Tes	Metode	Unit	Hasil
Distillation IBP	ASTM D-86	°C	114
Distillation 5% Vol		°C	314
Distillation 10% Vol		°C	326
Distillation 20% Vol		°C	343
Distillation 30% Vol		°C	362
Distillation 40% Vol		°C	367
Distillation 50% Vol		°C	371
Distillation 60% Vol		°C	374
Distillation 70% Vol		°C	381
Distillation 80% Vol		°C	386
End Point		°C	391
Spesific gravity @60F	ATSM D-1298		0,8674
Kinematic Viscosity @ 40oC	ASTM D-445	cSt	55,61
Kinematic Viscosity @ 100oC	ASTM D-445	cSt	9,156
% Saturation	LC	% wt	89,03
Sulfur	ASTM D-4294	% wt	0,2468
Water Content	ASTM D-95	% vol	0,15
iC4		% mole	0,001
nC4		% mole	0,004
nC5		% mole	3,847
Molecular Weight		g/mol	447,9

Sehingga didapatkan komposisi feed sebagai berikut.

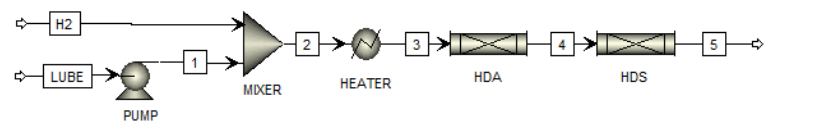
Tabel III.2 Komposisi *Feed* Minyak Pelumas Bekas dalam Fraksi Massa

IC4	2,147E-06	PC184C	4,482E-03
NC4	8,588E-06	PC198C	5,594E-03
NC5	9,324E-03	PC211C	7,520E-03
H2	0	PC225C	4,865E-03
H2S	0	PC239C	4,401E-03
NAP	1,097E-01	PC253C	4,106E-03
TET	0	PC267C	4,146E-03
DEC	0	PC281C	4,203E-03
DBZ	2,468E-03	PC295C	4,512E-03
BPH	0	PC309C	5,161E-03
H2O	1,000E-04	PC323C	4,264E-02
PC79C	3,043E-04	PC336C	5,153E-02
PC86C	2,639E-03	PC350C	4,369E-02
PC100C	2,826E-03	PC365C	6,043E-02
PC114C	3,003E-03	PC378C	1,873E-01
PC128C	3,254E-03	PC391C	1,545E-01
PC142C	3,503E-03	PC407C	2,630E-01
PC156C	3,786E-03	PC413C	2,862E-03
PC170C	4,179E-03	TOTAL	1,000E+00

III.3 Skema Alat Percobaan

Penelitian ini menggunakan rangkaian peralatan yang disusun sebagai berikut. Minyak pelumas bekas dengan laju sesuai variabel LHSV dipompa sampai tekanan 21 bar, kemudian dicampurkan dengan gas H₂ yang bertekanan 21 bar. Setelah itu, campuran dipanaskan dalam *heater* sampai variabel suhu yang

digunakan. Kemudian campuran minyak pelumas bekas dan gas H₂ direaksikan dalam reaktor hidrogenasi aromatik (HDA) setelah itu masuk ke dalam reaktor hidrodesulfurisasi (HDS).



Gambar III.1 Skema Alat Percobaan

Tabel III.3 Properti Reaktor

Reaktor	HDA	HDS
Panjang reaktor (L_r)	0,38 m	0,38 m
Diameter reaktor (d_r)	0,02 m	0,02 m
Jenis katalis	Ni-Mo	Co-Mo
Panjang katalis (L_c)	0,0075 m	0,018 m
Diameter katalis (d_c)	0,001 m	0,006 m
Densitas bulk (ρ_b)	546,24 kg/m ³	611,32 kg/m ³
Densitas katalis (ρ_c)	1100 kg/m ³	1400 kg/m ³
Void fraction (ϵ)	0,50	0,56

III.4 Variabel Percobaan

Terdapat rentang kondisi operasi untuk proses hidrogenasi aromatik (HDA) dan hidrodesulfurisasi (HDS). Kondisi operasi berdasarkan “*Trickle-Bed Reactor Model for Desulfurization and Dearomatization of Diesel*” ditampilkan dalam **Tabel III.4**.

Tabel III.4 Kondisi Operasi

Variabel	Nilai
Tekanan (bar)	20 – 80
Suhu (°C)	300 – 380
LHSV (jam ⁻¹)	1 – 4
Gas to Oil ratio (L/L)	100 – 500

(Chowdhury dkk, 2002)

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh suhu dan LHSV terhadap proses penjenhuan dan penghilangan sulfur, sehingga digunakan variabel bebas berupa suhu dan LHSV. Sementara itu tekanan dan rasio gas terhadap minyak dibuat tetap. Berikut variabel penelitian yang digunakan dimuat dalam **Tabel III.5**.

Tabel III.5 Variabel Penelitian

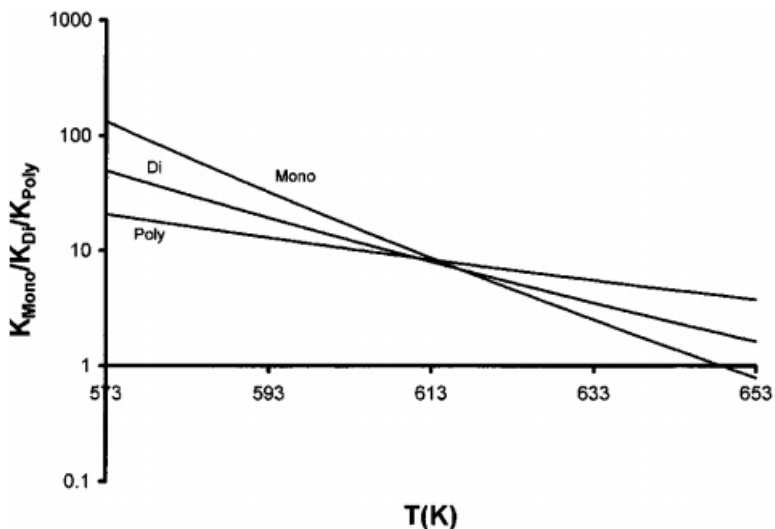
Variabel	Nilai
Tekanan (bar)	21
Suhu (°C)	300; 310; 330; 350; 370; 390
LHSV (jam ⁻¹)	0,5; 1; 1,5; 2,75; 3,75
Gas to Oil ratio (L/L)	250

III.5 Parameter Kinetika Reaksi

Parameter kinetika reaksi dalam penelitian ini menggunakan parameter yang dikemukakan oleh Chowdhury (2002), dimuat dalam **Tabel III.6**.

Tabel III.6 Parameter Kinetika Reaksi

Konstanta	Parameter	Unit
k_{ad}	50000	m ³ / kmol
k	$2,5 \times 10^{12} \exp (-19384/T)$	(m ³) ^{2,16} / kg (kmol) ^{1,16} .s
k_{Di}^*	$8,5 \times 10^2 \exp (-12140/T)$	m ³ / kg.s
k_{Mono}^*	$6,04 \times 10^2 \exp (-12414/T)$	m ³ / kg.s



Gambar III.2 Grafik Hubungan Kesetimbangan Reaksi HDA Terhadap Suhu

(Chowdhury dkk, 2002)

Pada proses hidrogenasi aromatik, senyawa aromatik akan direaksikan dengan gas hidrogen menjadi senyawa jenuh. Reaksi tersebut terdiri atas 2 reaksi sekuensial, yaitu senyawa diaromatik menjadi monoaromatik, kemudian senyawa monoaromatik menjadi senyawa jenuh. Persamaan laju reaksi *Naphthalene* (diaromatik) menjadi *Tetralin* (Monoaromatik) dituliskan seperti berikut.

$$r_{Di} = k_{Di}^* C_{Di} - k_{-Di} C_{Mono}$$

$$K_{Di} = \frac{k_{Di}^*}{k_{-Di}}$$

Persamaan laju reaksi *Tetralin* (Monoaromatik) menjadi *Decalin* (Senyawa jenuh/ *Naphthene*) dituliskan seperti berikut.

$$r_{Mono} = k_{Mono}^* C_{Mono} - k_{-Mono} C_{Naph}$$

$$K_{Mono} = \frac{k_{Mono}^*}{k_{-Mono}}$$

Pada proses hidrodesulfurisasi, senyawa *dibenzothiophene* direaksikan dengan gas hidrogen menjadi senyawa bebas sulfur yaitu *biphenyl* dan gas H_2S . Persamaan laju pengurangan senyawa sulfur dituliskan seperti berikut.

$$r_S = \frac{kC_S^{1,6}C_{H_2}^{0,56}}{1+k_{ad}C_{H_2S}}$$

Perhitungan dilakukan berdasarkan konsep neraca massa dan neraca energi dalam reaktor plug flow seperti yang diuraikan pada bab II. Persamaan neraca massa dalam bentuk diferensial sebagai berikut.

$$\frac{dX_a}{dz} = -\frac{r_A S}{F_{A0}}$$

Dengan kondisi batas untuk $z = 0$ maka $X_a = 0$ dan $z = z$ maka $X_a = X$. Persamaan neraca energi dalam bentuk diferensial sebagai berikut.

$$\frac{dT}{dz} = \frac{-r_A S(-\Delta H_R^0)}{\sum_i F_i C_{p_i}}$$

Dengan kondisi batas untuk $z = 0$ maka $T = T_{in}$ dan $z = z$ maka $T = T_{out}$. Kedua persamaan ini harus diselesaikan secara simultan karena besarnya konversi bergantung dengan suhu reaktor. Penyelesaian kedua persamaan di atas menggunakan konsep integrasi numerik. Pada penelitian ini, digunakan program ASPEN PLUS V8.8 untuk membantu proses integrasi yang dilakukan.

III.6 Simulasi Menggunakan ASPEN PLUS V8.8

Simulasi ASPEN PLUS menggunakan tipe reaktor *plug flow*. Pada reaksi HDA digunakan jenis reaksi POWERLAW pada ASPEN PLUS v8.8. Untuk memudahkan input pada ASPEN PLUS, parameter kinetika HDA dituliskan dalam **Tabel III.7** dan **Tabel III.8**.

Tabel III.7 Parameter Kinetika Reaksi HDA (Reaksi Diaromatik Menjadi Monoaromatik)

Reaksi	Foward	Backward
k	464301,04	$\frac{464301,04}{K_{Di}}$
E	100931,96	100931,96

Dengan nilai K_{Di} didefinisikan sebagai berikut

$$K_{Di} = \exp\left(\frac{14972,3358}{T} - 22,2275\right)$$

Tabel III.8 Parameter Kinetika Reaksi HDA (Reaksi Monoaromatik Menjadi Senyawa Jenuh)

Reaksi	Foward	Backward
k	329927	$\frac{329927}{K_{Mono}}$
E	103210	103210

Dengan nilai K_{Mono} didefinisikan sebagai berikut

$$K_{Di} = \exp\left(\frac{23521,7705}{T} - 36,0202\right)$$

Pada reaksi HDS digunakan jenis reaksi LHHW pada ASPEN PLUS v8.8. Parameter kinetika reaksi HDS dituliskan dalam **Tabel III.9**, **Tabel III.10** dan **Tabel III.11** untuk memudahkan input pada ASPEN PLUS.

Tabel III.9 Parameter *Kinetic Factor* Reaksi HDS

Parameter	Nilai
k	1.528×10^{15}
E	161158.6

Tabel III.10 Parameter *Driving Force* HDS

<i>Term 1</i>		<i>Term 2</i>	
C_S	1,6	C_S	0
C_{H_2}	0,56	C_{H_2}	0
A	0	A	-1×10^{-15}
B	0	B	0
C	0	C	0
D	0	D	0

Tabel III.11 Parameter *Adsorption Expression* HDS

<i>Term 1</i>		<i>Term 2</i>	
<i>Adsorption exponent</i>	1	<i>Adsorption exponent</i>	1
<i>H₂S exponent</i>	0	<i>H₂S exponent</i>	1
A	0	A	10,8198
B	0	B	0
C	0	C	0
D	0	D	0

Dengan parameter yang ada, maka simulasi reaksi HDA dan HDS dapat dilakukan.



BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh parameter operasi yaitu suhu reaktor dan *Liquid Hour Space Velocity* (LHSV) minyak pelumas bekas terhadap proses penjenruhan minyak dan penghilangan sulfur dalam reaktor hidrogenasi aromatik (HDA) dan hidrodeshulfurisasi (HDS). Respon yang diukur adalah persentase pembentukan senyawa jenuh dari senyawa aromatik dan persentase pengurangan senyawa sulfur terhadap variabel yang digunakan.

Dalam penelitian ini, digunakan simulasi *hydrotreating* minyak pelumas bekas secara sekuensial, yaitu HDA kemudian HDS dengan menggunakan ASPEN PLUS V8.8. Simulasi *hydrotreating* untuk minyak pelumas bekas di Indonesia masih jarang ditemui pada penelitian-penelitian sebelumnya. Penelitian *Modeling of Trickle Bed Reactor for Hydrotreating of Vacuum Gas Oils: Effect of Kinetic Type on Reactor Modeling* (Jimenez *et al.*, 2007) memodelkan reaktor *hydrotreating* VGO secara simultan menggunakan *software* Matlab. Penelitian *Kinetic Parameter Estimation and Simulation of Trickle-Bed Reactor for Hydrodesulfurization of Crude Oil* (Jarullah *et al.*, 2011) memodelkan reaksi *hydrotreating* dari *crude oil* dengan *software* gPROMS. Selain itu, penelitian terdahulu yang dilakukan tidak bersifat sekuensial antara HDA dan HDS.

Terdapat dua variabel bebas yang digunakan, yaitu suhu dan LHSV. Variabel suhu yang digunakan antara lain 300°C, 310°C, 330°C, 350°C, 370°C dan 390°C sedangkan variabel LHSV yang digunakan antara lain 0,5 jam⁻¹; 1 jam⁻¹; 1,5 jam⁻¹; 2,75 jam⁻¹ dan 3,75 jam⁻¹. Variabel tetap yang digunakan, yaitu tekanan operasi sebesar 21 bar dan rasio gas H₂ terhadap minyak pelumas sebesar 250 L/L.

IV. 1 Hasil Simulasi Hidrogenasi Aromatik

Simulasi reaktor hidrogenasi aromatik (HDA) dilakukan dengan variasi suhu dan LHSV dalam keadaan *steady state*. Reaktor HDA merupakan reaktor pertama dari 2 reaktor *hydrotreating* yakni reaktor HDA dan reaktor hidrodesulfurisasi (HDS) yang berjalan secara sekuensial dan adiabatik. Reaktor ini bertujuan untuk mereaksikan senyawa aromatik menjadi senyawa jenuh sehingga dalam analisa yang diperhatikan adalah pengaruh variabel terhadap *yield* senyawa aromatik (*naphthalene*) menjadi senyawa jenuh (*decalin*) dalam minyak pelumas bekas. Variabel suhu yang digunakan (T_1) merupakan suhu aliran keluar *heater* atau sama juga dengan suhu masuk reaktor pertama (reaktor HDA).

Hasil simulasi yang tertera pada **Tabel IV.2** menunjukkan bahwa selalu terdapat kenaikan suhu pada aliran keluar reaktor HDA. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi HDA merupakan reaksi eksotermis. Berdasarkan **Tabel IV.1**, LHSV berbanding terbalik dengan % *yield* dimana LHSV merupakan kebalikan dari waktu tinggal sehingga semakin tinggi LHSV, maka waktu tinggal aliran dalam reaktor menjadi lebih singkat dan sebagai akibatnya konversi reaksi menjadi lebih kecil (Ancheyta, 2011). Dalam reaksi HDA, penggunaan istilah “*yield*” lebih dipilih daripada “konversi” karena HDA terdiri dari 2 reaksi elementer yang bereaksi secara berurutan, yakni reaksi diaromatik (*naphthalene*) menjadi monoaromatik (*tetralin*) dan reaksi penjenuhan monoaromatik (*tetralin*) menjadi senyawa jenuh (*decalin*). % *Yield* didefinisikan sebagai perbandingan massa decalin yang dihasilkan dengan massa naphthalene awal. Sementara itu penggunaan istilah “konversi” cenderung hanya merujuk pada 1 senyawa saja sehingga penggunaannya kurang cocok dalam konteks reaksi HDA.

Apabila LHSV selalu berbanding terbalik dengan konversi reaksi, hubungan yang serupa tidak ditemui pada hubungan antara *yield* dengan suhu operasi. Hasil simulasi yang ditunjukkan melalui **Tabel IV.1** menunjukkan *yield* tertinggi dari reaksi penjenuhan senyawa aromatik adalah pada suhu 350 °C pada setiap variabel

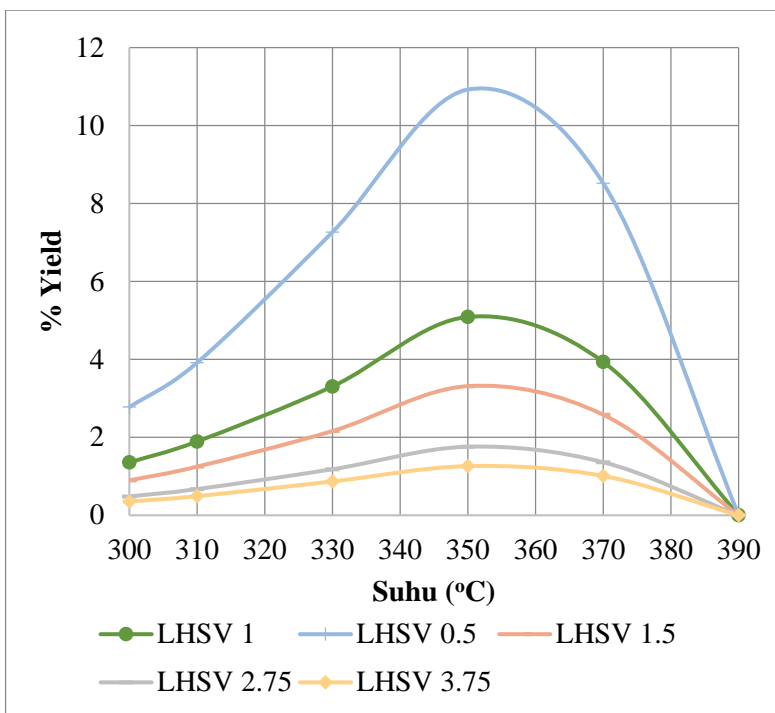
LHSV sehingga apabila data ini di plot dalam grafik *yield* senyawa aromatik terhadap suhu T_1 akan selalu terdapat puncak kurva pada suhu 350 °C seperti yang digambarkan dalam **Gambar IV.1**.

Tabel IV.1. Tabel % Yield Senyawa Jenuh Hasil Reaksi HDA Pada Berbagai Variabel Suhu dan LHSV (Tekanan 21 bar)

LHSV (jam⁻¹) T₁(°C)	0,50	1,00	1,50	2,75	3,75
300	2,776	1,355	0,896	0,483	0,354
310	3,915	1,892	1,248	0,672	0,491
330	7,266	3,305	2,161	1,180	0,869
350	10,924	5,089	3,312	1,758	1,262
370	8,518	3,934	2,579	1,360	1,010
390	0,000	0,002	0,001	0,001	0,001

Tabel IV.2 Tabel Suhu Keluar Reaktor HDA (T_2) Pada Berbagai Variabel Suhu Masuk Reaktor (T_1) dan LHSV (Tekanan 21 bar)

LHSV (jam⁻¹) T₁ (°C)	0,50	1,00	1,50	2,75	3,75
300	303,4	301,7	301,1	300,6	300,4
310	314,7	312,3	311,5	310,8	310,6
330	338,3	333,8	332,5	331,3	331,0
350	362,2	355,6	353,7	352,0	351,4
370	381,4	375,3	373,5	371,9	371,4
390	390,2	390,1	390,1	390,1	390,1



Gambar IV.1. Grafik Pengaruh % *Yield* Senyawa Jenuh Hasil Reaksi HDA Terhadap Suhu (T_1) (Tekanan 21 bar)

Timbulnya puncak kurva pada **Gambar IV.1** pada suhu 350 °C dipengaruhi oleh 2 faktor berikut: ketergantungan konstanta laju reaksi k oleh suhu (Hukum Arrhenius, **Gambar II.13**) dan ketergantungan konstanta kesetimbangan reaksi HDA terhadap suhu (**Gambar II.8**). Pada **Gambar II.13**, Arrhenius mengemukakan bahwa konstanta laju suatu reaksi akan semakin meningkat seiring dengan naiknya suhu. Sebaliknya, berdasarkan **Gambar II.8** dan **Gambar II.7(a)**, nilai konstanta kesetimbangan reaksi HDA (reaksi eksotermis) cenderung semakin menurun seiring dengan semakin naiknya suhu. Dalam konteks reaksi reversible, konstanta kesetimbangan merupakan perbandingan

antara konstanta laju reaksi utama (*forward reaction*) dengan konstanta laju reaksi arah sebaliknya (*reverse reaction*) (Chowdhury *et al.*, 2002). Sebagai akibatnya, nilai konstanta laju reaksi arah balik dari reaksi reversibel HDA (konstanta laju reaksi pembentukan senyawa aromatik) akan semakin besar seiring dengan turunnya nilai konstanta kesetimbangan dan seiring dengan meningkatnya suhu reaksi. Karena itu seiring naiknya suhu, nilai konstanta laju reaksi balik dari reaksi HDA akan terus meningkat hingga akhirnya pada suhu tertentu, laju reaksi balik akan menjadi lebih besar daripada laju reaksi utama nya.

Dari penjelasan tersebut dapat di tarik kesimpulan bahwa pada suhu 300, 310 dan 330 °C (suhu dibawah 350 °C), faktor ketergantungan konstanta laju reaksi utama terhadap suhu (Hukum Arrhenius) berperan dominan terhadap *yield* senyawa jenuh hasil reaksi HDA, sedangkan pada suhu 370 dan 390 °C (suhu diatas 350 °C) faktor konstanta kesetimbangan reaksi HDA berpengaruh dominan terhadap *yield* senyawa jenuh hasil reaksi HDA (konstanta kesetimbangan yang semakin mengecil menyebabkan laju reaksi balik meningkat). Faktor lain yang mempengaruhi peningkatan *yield* pada suhu dibawah 350 °C dan penurunan *yield* diatas suhu 350 °C adalah semakin kecilnya nilai konstanta kesetimbangan reaksi pembentukan senyawa *decalin* (diaromatik) dan nilainya bahkan menjadi lebih kecil dari konstanta kesetimbangan reaksi penjenuhan monoaromatik pada suhu diatas 350 °C sehingga menyebabkan terjadinya akumulasi senyawa tetralin (monoaromatik).

Tabel IV.3 menyajikan nilai konstanta kesetimbangan reaksi penjenuhan diaromatik (K_{Di}) dan reaksi pejenuhan monomaromatik (K_{Mono}) pada berbagai suhu (Perhitungan lengkap dapat dilihat di bagian Appendix). Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya bahwa penurunan nilai konstanta kesetimbangan reaksi menyebabkan semakin meningkatnya laju reaksi balik dari reaksi reversibel HDA. Pada data dalam **Tabel IV.3** pada suhu dibawah 350 °C nilai K_{Di} lebih kecil dari daripada nilai K_{Mono} dan pada suhu 350 °C nilai K_{Di} mulai terlihat lebih besar daripada nilai

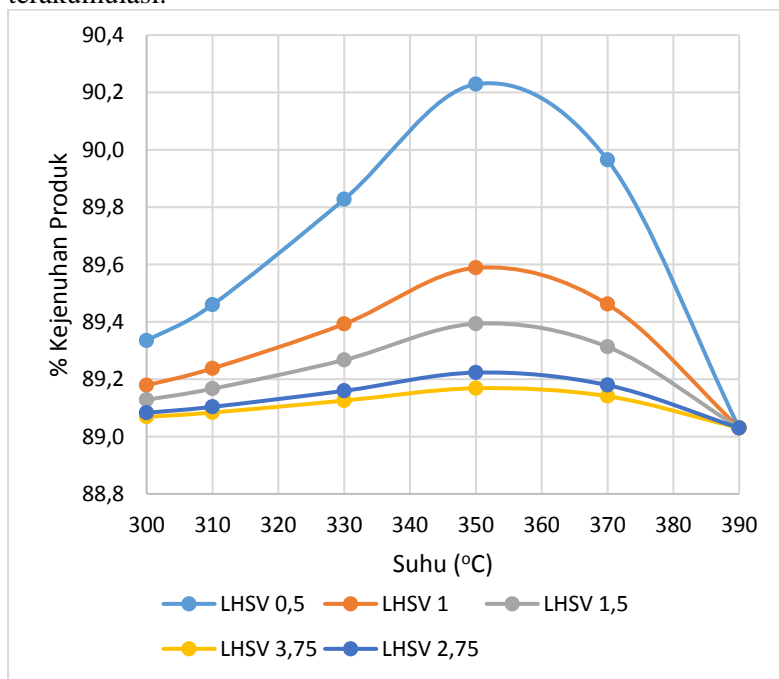
K_{Mono} . Keadaan ini berlanjut terus hingga variabel suhu diatas 350 °C (370 °C dan 390 °C). Hal ini menimbulkan munculnya fenomena lain dari reaksi HDA, yakni seiring naiknya suhu, laju reaksi balik monoaromatik (pembentukan *tetralin* dari *decalin*) menjadi lebih tinggi daripada laju reaksi balik diaromatik (pembentukan *naphthalene* dari *tetralin*) sehingga aliran produk keluar reaktor mengandung lebih banyak *tetralin* daripada *decalin*. Hal ini tentu mengurangi jumlah senyawa jenuh yang dihasilkan dari proses dalam reaktor HDA, karena terdapat lebih banyak senyawa jenuh (*decalin*) yang bereaksi kembali menjadi senyawa *tetralin*.

Tabel IV.3 Konstanta Kesimalimbangan K_{Di} dan K_{Mono} Pada Berbagai Suhu

Suhu (oC)	K_{Di}	K_{Mono}
300	49,51	152,94
310	31,63	75,63
330	13,49	19,84
350	6,08	5,67
370	2,88	1,75
380	2,01	1,00
390	1,43	0,58

Tabel IV.3 menunjukkan nilai K_{Mono} pada suhu 380 °C bernilai 1, yang berarti pada suhu ini konstanta laju reaksi pembentukan *decalin* sama dengan konstanta laju reaksi baliknya. Apabila semua *naphthalene* telah terkonversi menjadi tetralin dan konsentrasi tetralin dan decalin sama besarnya, maka dapat terjadi

keadaan setimbang dan reaksi secara keseluruhan terhenti. Pada suhu 390 °C, nilai K_{Mono} telah berada dibawah 1 yang semakin mendukung reaksi balik mono aromatik (pembentukan *tetralin* dari *decalin*). Oleh karena itu pada saat suhu 390 °C, *decalin* yang terbentuk sangat sedikit (mendekati nol) dan senyawa tetralin terakumulasi.



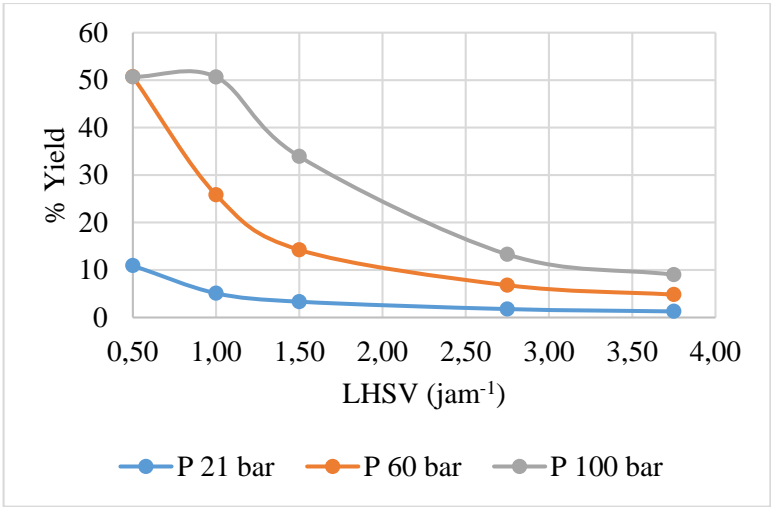
Gambar IV.2. Grafik Pengaruh % Kejenuhan Produk Terhadap Suhu (T_1) (Tekanan 21 bar)

%Yield senyawa jenuh hasil reaksi HDA tertinggi yang didapatkan dari simulasi reaktor HDA pada tekanan 21 bar adalah pada LHSV 0,5 jam⁻¹ dan suhu 350 °C, dengan nilai %yield sebesar 10,924%. %Yield tersebut membuat % kejenuhan produk menjadi lebih dari 90% seperti yang terlihat pada **Gambar IV.2.** Sesuai dengan ketentuan *base oil* baik grup II maupun III bahwa batas

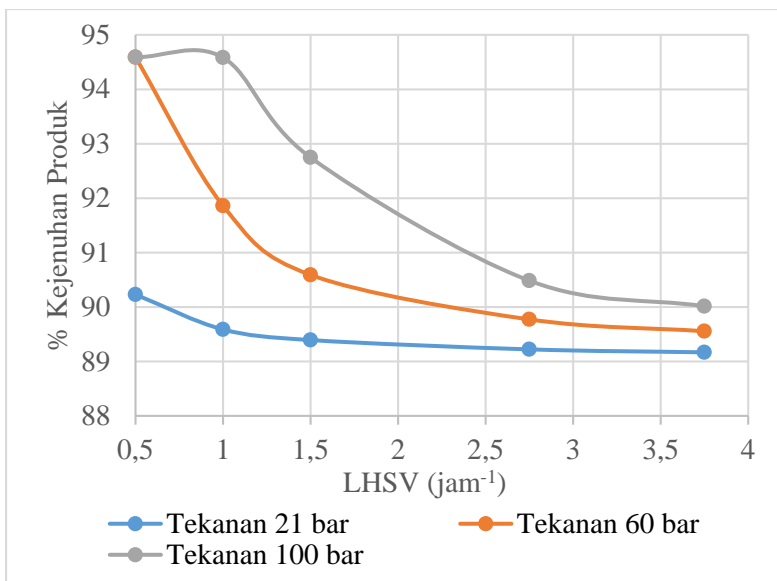
minimal kejenuhan adalah 90%, sehingga variabel suhu 350°C dan LHSV 0,5 jam⁻¹ pada tekanan 21 bar dapat memenuhi syarat kejenuhan *base oil*. %Yield ini dapat ditingkatkan dengan meningkatkan tekanan operasi reaktor. Simulasi reaktor HDA pada suhu 350 °C dilakukan pada berbagai variabel tekanan (21, 60 dan 100 bar) dan berbagai variabel LHSV dan hasilnya tertera pada **Tabel IV.4** dan **Gambar IV.3**.

Tabel IV.4. Tabel % *Yield* Senyawa Jenuh Hasil Reaksi HDA Pada Berbagai Variabel LHSV dan Tekanan (350°C)

<div> <div>LHSV (jam⁻¹)</div> <div>Tekanan (bar)</div> </div>	0,50	1,00	1,50	2,75	3,75
21	10,924	5,089	3,312	1,758	1,262
60	50,691	25,822	14,233	6,775	4,798
100	50,669	50,624	33,893	13,271	8,982



Gambar IV.3 Grafik Pengaruh %Yield Senyawa Jenuh Hasil Reaksi HDA Terhadap LHSV (Suhu 350°C)

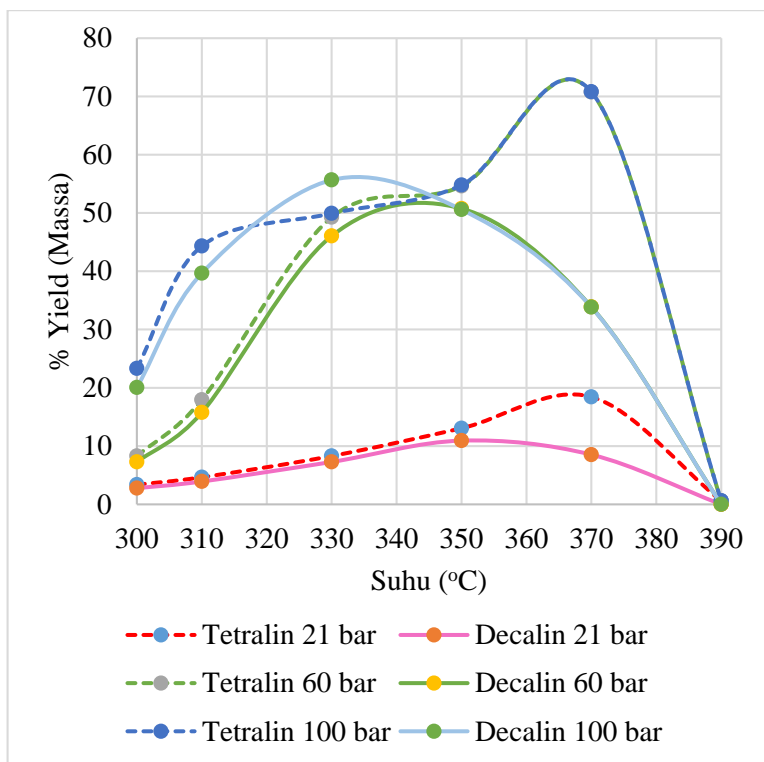


Gambar IV.4 Grafik Pengaruh % Kejejuhan Produk Terhadap LHSV (Suhu 350°C)

Berdasarkan hasil simulasi yang terdapat pada **Gambar IV.3** dan **Tabel IV.4**, %*yield* senyawa jenuh hasil reaksi HDA (*Yield* senyawa *decalin* yang dihasilkan) meningkat seiring dengan naiknya tekanan operasi. Diperoleh *yield* tertinggi sebesar 50,691 % pada tekanan 60 bar dan 50,669% pada tekanan 100 bar pada LHSV 0,5 jam⁻¹. Berdasarkan **Gambar IV.4**, pada tekanan 21 bar, hanya variabel LHSV 0,5 jam⁻¹ yang memenuhi syarat *base oil* (lebih dari 90%). Sementara itu semua variabel LHSV pada tekanan 100 bar memenuhi syarat kejenuhan yang diharuskan. Hal ini menyatakan bahwa tekanan sangat mempengaruhi proses HDA.

Berdasarkan **Gambar IV.5**, *yield* senyawa tetralin yang dihasilkan meningkat dengan meningkatnya tekanan operasi. *Yield* tertinggi senyawa tetralin yang dihasilkan sebesar 70,79% pada tekanan 100 bar, suhu 370 °C dan LHSV 0,5 jam⁻¹. Pada keadaan yang sama, *yield* senyawa *decalin* hanya sebesar 33,84% (turun

nilainya dibandingkan pada saat suhu 350 °C, dimana *yield* nya 50,57%) yang kembali menunjukkan bahwa pada suhu 370 °C laju reaksi balik monoaromatik (pembentukan *tetralin* dari *decalin*) menjadi lebih cepat dibandingkan pada suhu 350 °C yang menyebabkan lebih banyak senyawa *decalin* yang bereaksi kembali menjadi *tetralin*. Meningkatnya *yield* reaksi HDA seiring dengan meningkatnya tekanan operasi disebabkan karena semakin meningkatnya tekanan (suhu tetap) membuat reaktan dalam reaktor menjadi berfase liquid. Hal ini sangat penting karena reaksi HDA terjadi dalam fase *liquid*.



Gambar IV.5 Grafik Pengaruh % *Yield* Terhadap Suhu (LHSV 0,5 jam⁻¹)

Terdapat alasan lain mengenai faktor tekanan yang meningkatkan *yield* reaksi HDA, yaitu peningkatan tekanan operasi dapat menaikkan tekanan parsial gas hidrogen (P_{Ai}). Dengan meningkatkan tekanan parsial gas hidrogen, maka dapat meningkatkan pula konsentrasi hidrogen terlarut (C_{Ai}) sesuai dengan pendekatan model menggunakan hukum Henry ($P_{Ai} = H_A \times C_{Ai}$) dengan asumsi konstanta Henry H_A konstan (Levenspiel, 1999). Bersama dengan konsentrasi reaktan lainnya (diaromatik dan monomaratik), konsentrasi hidrogen terlarut (C_{Ai}) juga menentukan laju reaksi dan *yield* reaksi HDA.

IV. 2 Hasil Simulasi Hidrodesulfurisasi

Simulasi reaktor hidrodesulfurisasi (HDS) dilakukan dengan variasi suhu dan LHSV dalam keadaan *steady state*. Reaktor HDS merupakan reaktor kedua setelah reaktor hidrogenasi aromatik (HDA) yang berjalan secara sekuensial dan sistem reaktor bersifat adiabatik. Reaktor ini bertujuan untuk mengurangi senyawa sulfur sehingga dalam analisa yang diperhatikan adalah pengaruh variabel terhadap konversi senyawa sulfur dalam minyak pelumas bekas. Variabel suhu yang digunakan (T_1) merupakan suhu masuk reaktor pertama (reaktor HDA).

Tabel IV.5 Tabel % Konversi Reaksi HDS Pada Berbagai Variabel Suhu dan LHSV (21 bar)

LHSV (jam⁻¹) T₁(°C)	0,50	1,00	1,50	2,75	3,75
300	52,098	38,709	29,933	21,639	18,585
310	61,803	47,341	38,977	28,296	23,278
330	80,020	64,146	55,544	44,417	38,711
350	90,026	78,154	69,910	57,729	52,013
370	93,953	85,734	79,364	67,967	62,202
390	94,226	88,293	83,233	73,457	67,950

Tabel IV.6 Tabel Suhu Masuk Reaktor HDS (T_2) Pada Berbagai Variabel Suhu Masuk Reaktor HDA (T_1) dan LHSV (21 bar)

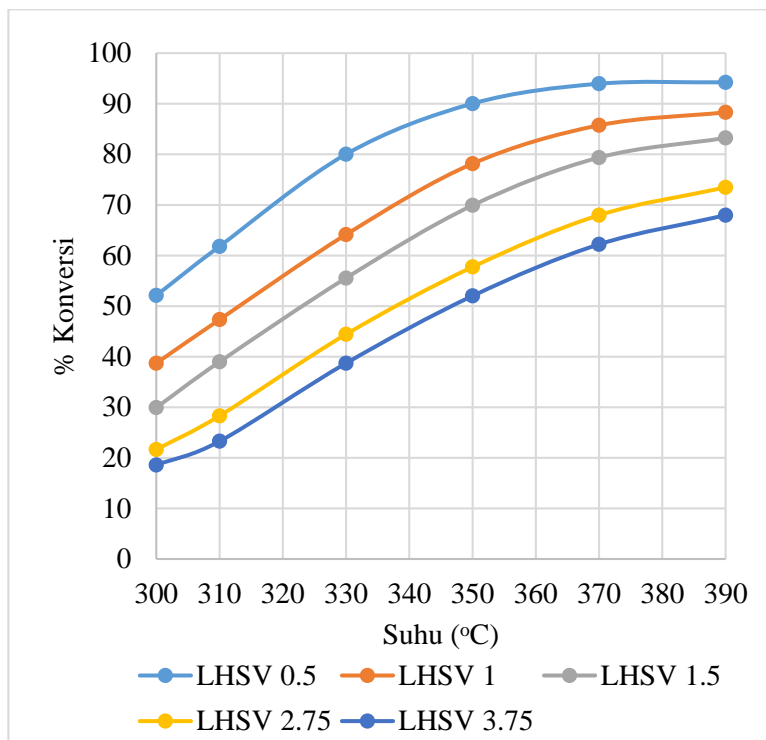
$T_1(^{\circ}\text{C}) \backslash \text{LHSV} (\text{jam}^{-1})$	0,50	1,00	1,50	2,75	3,75
300	303,4	301,7	301,1	300,6	300,4
310	314,7	312,3	311,5	310,8	310,6
330	338,3	333,8	332,5	331,3	331,0
350	362,2	355,6	353,7	352,0	351,4
370	381,4	375,3	373,5	371,9	371,4
390	390,2	390,1	390,1	390,1	390,1

Tabel IV.7 Tabel Suhu Keluar Reaktor HDS (T_3) Pada Berbagai Variabel Suhu Masuk Reaktor HDA (T_1) dan LHSV (21 bar)

$T_1(^{\circ}\text{C}) \backslash \text{LHSV} (\text{jam}^{-1})$	0,50	1,00	1,50	2,75	3,75
300	303,6	301,8	301,2	300,7	300,5
310	315,0	312,5	311,7	310,9	310,7
330	338,7	334,0	332,7	331,5	331,1
350	362,5	355,9	354,0	352,2	351,6
370	381,8	375,7	373,8	372,1	371,6
390	390,5	390,5	390,4	390,4	390,4

Hasil simulasi pada **Gambar IV.6** menunjukkan kecenderungan bahwa untuk suhu yang sama semakin besar LHSV (*Liquid Hourly Space Velocity*), konversi reaksi akan semakin rendah. LHSV didefinisikan sebagai laju volumetrik *feed* dibagi dengan volume reaktor, sehingga LHSV dalam unit per-satuan

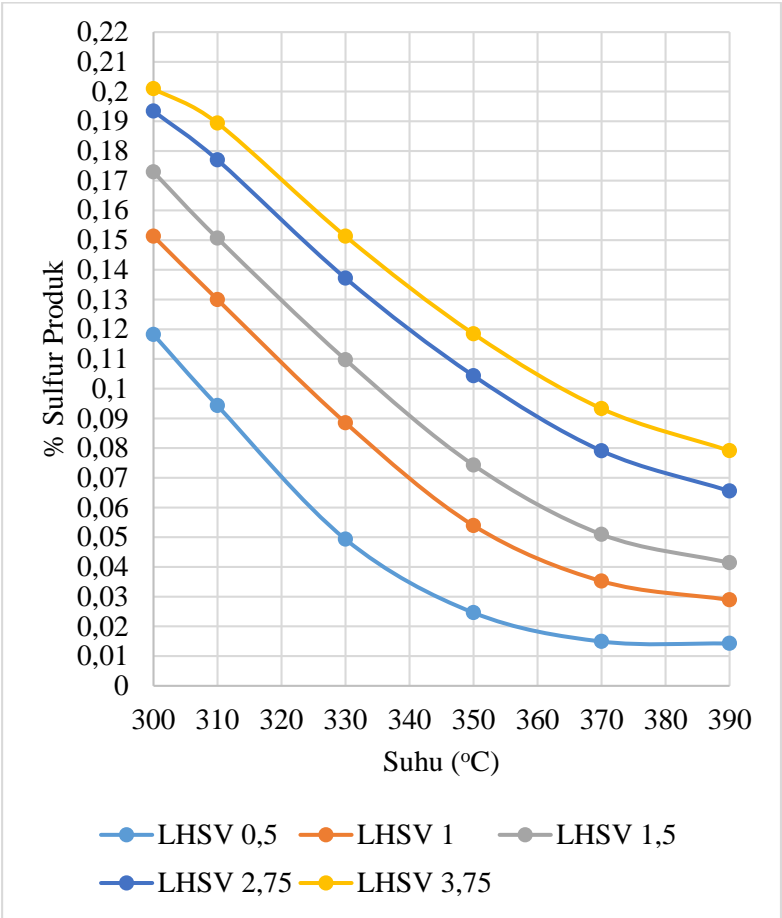
waktu. Karena itu, menurut teori LHSV mempunyai nilai yang berbanding terbalik dengan waktu tinggal. Sehingga ketika LHSV bernilai besar, maka waktu tinggal dalam reaktor rendah. Hal tersebut menyebabkan waktu terjadinya reaksi menjadi rendah dan mengakibatkan konversi menjadi rendah, sama seperti yang diperlihatkan pada **Gambar II.12** (Ancheyta, 2011).



Gambar IV.6 Grafik Pengaruh % Konversi Reaksi HDS Terhadap Suhu (T_1) (Tekanan 21 bar)

Pengaruh suhu dalam reaksi HDS sangat besar karena pada dasarnya kinetika sebuah reaksi dipengaruhi oleh suhu (**Gambar II.13**). Hal yang sama diperlihatkan pada hasil reaksi di atas (**Gambar IV.6**), di mana semakin tinggi suhu akan membuat

konversi reaksi semakin tinggi. Syarat terjadinya sebuah reaksi adalah energi yang diterima sistem harus melebihi energi aktivasi reaksinya. Sehingga semakin tinggi suhu membuat semakin banyak molekul yang dapat melewati energi aktivasinya dan bereaksi (Fogler, 2011).



Gambar IV.7 Grafik Pengaruh % Sulfur Produk Terhadap Suhu (T₁) (Tekanan 21 bar)

Berdasarkan **Tabel IV.5**, didapatkan kondisi optimal untuk reaksi HDS minyak pelumas yang diujikan, yaitu pada LHSV $0,5 \text{ jam}^{-1}$ dan suhu 390°C dengan konversi sebesar 94,226% (dengan mengabaikan reaksi HDA). Jika mempertimbangkan reaksi HDA, didapatkan kondisi optimal untuk reaksi HDS pada LHSV $0,5 \text{ jam}^{-1}$ dan suhu 350°C dengan konversi sebesar 90,026%. Berdasarkan **Gambar IV.7**, dengan konversi tersebut didapatkan persen senyawa sulfur sebesar 0,0246% lebih kecil dari pada persen senyawa sulfur maksimal sebesar 0,03% (menurut syarat *base oil* grup II dan II). Selain suhu 350°C LHSV $0,5 \text{ jam}^{-1}$, terdapat suhu lain yang akan memberikan % sulfur produk yang memenuhi syarat, yaitu suhu 370°C dan 390°C , tetapi semakin tinggi suhu akan meningkatkan energi yang digunakan. Sehingga penggunaan suhu 350°C lebih efisien dari pada suhu 390°C .

Pada hasil simulasi diatas (**Gambar IV.6**), untuk menghasilkan konversi yang sama pada LHSV yang berbeda, semakin tinggi konversi membuat selisih suhu yang digunakan semakin besar. Contohnya pada konversi 30%, LHSV $1,5 \text{ jam}^{-1}$ membutuhkan suhu 300°C dan LHSV $3,75 \text{ jam}^{-1}$ membutuhkan suhu 320°C , sehingga terdapat selisih suhu 20°C . Sedangkan untuk mencapai konversi 70%, LHSV $1,5 \text{ jam}^{-1}$ membutuhkan suhu 350°C dan LHSV $3,75 \text{ jam}^{-1}$ membutuhkan suhu 390°C , sehingga terdapat selisih suhu 40°C . Hal ini menunjukkan bahwa semakin rendah LHSV, energi dan sistem keamanan yang dibutuhkan semakin rendah, tetapi membuat laju produk yang dihasilkan semakin kecil.

Suhu operasi juga mempengaruhi reaksi karena fase reaksi terjadi pada fase cair. Suhu yang lebih tinggi akan meningkatkan kinetika reaksi tetapi membuat semakin banyak reaktan yang berfase gas. Dalam percobaan simulasi diatas dengan tekanan 21 bar, faktor fase reaktan tidak berpengaruh, ditunjukkan dengan konversi cenderung meningkat dengan meningkatnya suhu, tanpa adanya titik balik seperti yang ditunjukkan pada **Gambar IV.6**.

Suhu reaktor meningkat setelah keluar dari reaktor HDS karena reaksi pelepasan sulfur dari *Dibenzothiophene* merupakan

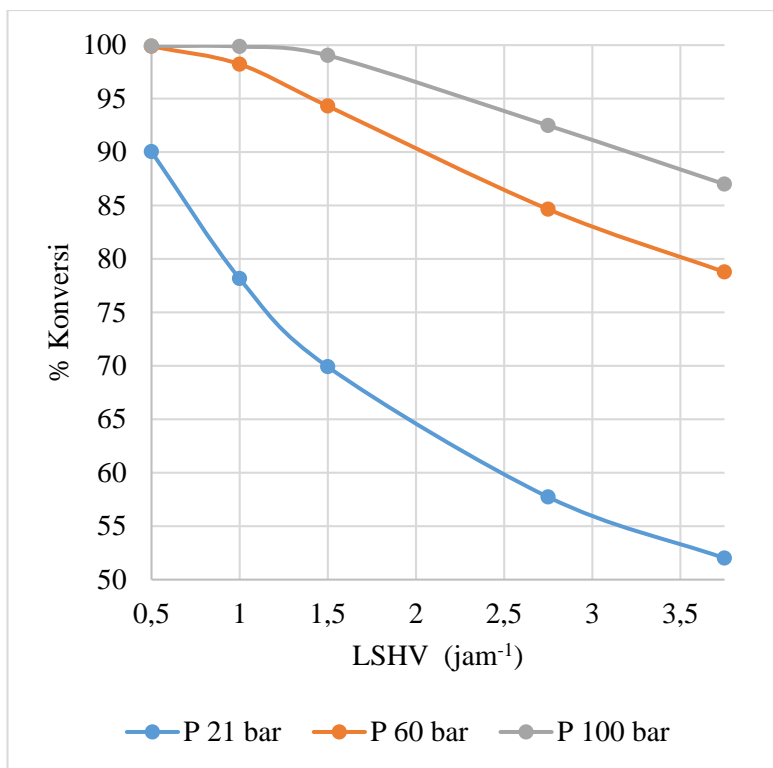
reaksi eksotermis (**Tabel IV.6** dan **Tabel IV.7**). Semakin tinggi konversi reaksi HDS, akan membuat semakin banyak panas yang dihasilkan dan membuat suhu keluar reaktor menjadi lebih tinggi. Hal yang dikhawatirkan dalam reaksi HDS dengan sistem reaktor yang digunakan adalah jika reaksi HDA berjalan dengan baik pada suhu masuk reaktor HDA (T_1) yang tinggi. Karena reaksi HDA sangat eksotermis, maka semakin tinggi suhu keluar reaktor HDA atau suhu masuk reaktor HDS (T_2). Jika T_2 lebih tinggi dari titik didih senyawa sulfur pada tekanan operasi yang dilakukan, maka senyawa sulfur akan menjadi uap. Hal ini membuat reaksi tidak berjalan, walaupun kecenderungan kinetika reaksi akan menjadi lebih tinggi saat suhu yang tinggi (**Gambar II.13**). Tidak berjalannya reaksi tersebut disebabkan karena reaksi terjadi dalam fase cair, seperti yang dijelaskan di atas. Karena tidak adanya *Dibenzothiophene* dalam fase cair, maka reaksi tidak berjalan.

Solusi yang dapat dilakukan untuk mengatasi masalah fase reaksi diatas adalah dengan meningkatkan tekanan operasi. Tekanan operasi yang tinggi akan membuat semakin banyak fraksi reaktan yang berfase cair, sehingga konversi reaksi akan semakin tinggi. Selain itu, peningkatan tekanan operasi dapat menaikkan tekanan parsial gas hidrogen (P_{Ai}). Dengan meningkatkan tekanan parsial gas hidrogen, maka dapat meningkatkan pula konsentrasi hidrogen terlarut (C_{Ai}) sesuai dengan pendekatan model menggunakan hukum Henry ($P_{Ai} = H_A \times C_{Ai}$) dengan asumsi konstanta Henry H_A konstan (Levenspiel, 1999). Bersama dengan konsentrasi senyawa sulfur, konsentrasi hidrogen terlarut (C_{Ai}) juga menentukan laju reaksi HDS. Tetapi terdapat alasan keamanan, dimana penggunaan tekanan yang lebih tinggi membuat desain alat harus mampu menahan tekanan yang lebih tinggi dan pada akhirnya meningkatkan biaya alat dan sistem keamanan. Pada **Gambar IV.8** ditampilkan hasil simulasi pada suhu 350°C dengan variasi LHSV dan tekanan. Semakin tinggi tekanan membuat konversi reaksi menjadi semakin tinggi. Pada LHSV yang semakin tinggi, perubahan tekanan mengakibatkan perubahan yang semakin signifikan terhadap konversi.

Sesuai dengan **Tabel IV.8**, dengan tekanan 21 bar dan suhu 350°C, dibutuhkan LHSV 0,5 jam⁻¹ agar mencapai konversi HDS sebesar 90,026% sehingga memenuhi batas maksimal sulfur sebesar 0,03%. Dengan suhu yang sama (350°C) dan tekanan 60 bar, dibutuhkan LHSV sebesar 1,5 jam⁻¹ untuk menghasilkan konversi sebesar 94,298%. Sedangkan jika digunakan tekanan yang lebih tinggi, yaitu 100 bar dan suhu 350°C, dibutuhkan LHSV sebesar 2,75 untuk menghasilkan konversi sebesar 92,476%. Dengan mengubah tekanan dari 21 bar menjadi 100 bar, maka didapatkan konversi yang hampir sama, tetapi laju alirnya bertambah besar menjadi sekitar 5 kali. Berdasarkan **Gambar IV.9** Penggunaan tekanan 100 bar membuat variabel LHSV kurang dari 3 jam⁻¹ memberikan % sulfur produk sesuai syarat (kurang dari 0,03 %). Sedangkan tekanan 60 bar membuat variabel LHSV kurang dari 2,5 jam⁻¹ memberikan % sulfur produk sesuai syarat. Hal tersebut menunjukkan bahwa pada proses penghilangan sulfur secara komersial, maka tekanan tinggi (100 bar) lebih diminati karena mampu memberikan konversi tinggi dengan laju alir reaktan yang tinggi.

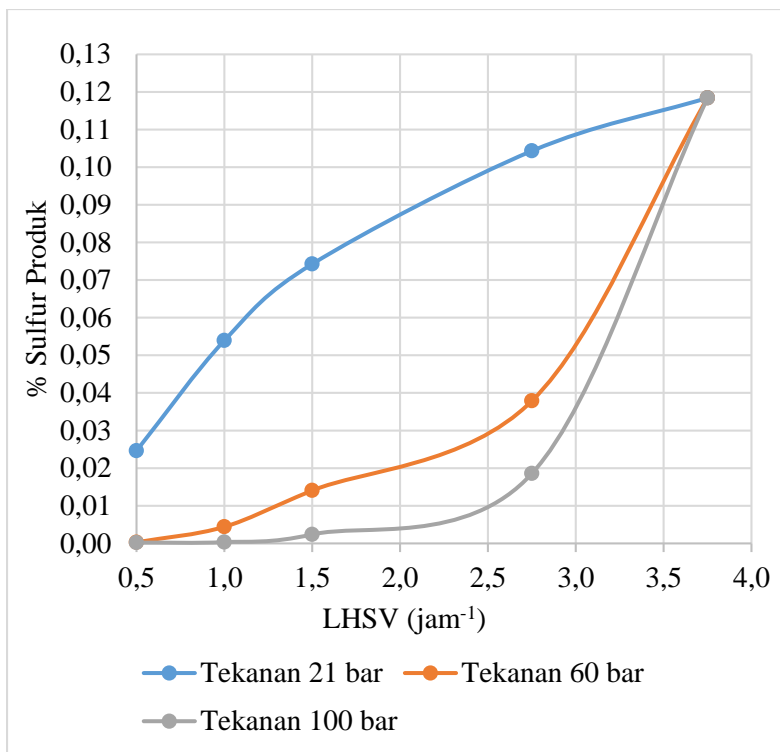
Tabel IV.8 Tabel % Konversi Reaksi HDS Pada Berbagai Variabel LHSV dan Tekanan (350°C)

LHSV (1/jam) Tekanan (bar)	0,50	1,00	1,50	2,75	3,75
21	90,026	78,154	69,910	57,729	52,013
60	99,875	98,209	94,298	84,647	78,776
100	99,909	99,863	99,031	92,476	86,988



Gambar IV.8 Grafik Pengaruh % Konversi Reaksi HDS Terhadap LHSV (Suhu 350°C)

Sesuai dengan pembahasan di atas, beberapa penelitian menggunakan batas atas tekanan yang cukup tinggi. Penelitian *Modeling of trickle bed reactor for hydrotreating of vacuum gas oils: effect of kinetic type on reactor modeling* menggunakan tekanan 60 – 100 bar (Jimenez *et al.*, 2007). Penelitian *Kinetic Parameter Estimation and Simulation of Trickle-Bed Reactor for Hydrodesulfurization of Crude Oil* menggunakan tekanan 40 – 100 bar (Jarullah *et al.*, 2011). Penelitian *Kinetics and Effects of H_2 Partial Pressure on Hydrotreating of Heavy Gas Oil* menggunakan tekanan 70 – 110 bar (Mapiour, 2009).



Gambar IV.9 Grafik Pengaruh % Sulfur Produk Terhadap LHSV (Suhu 350°C)



BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

V.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang dilakukan, dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

1. Pada suhu dibawah 350 °C, *yield* senyawa jenuh hasil reaksi hidrogenasi aromatik meningkat seiring dengan meningkatnya temperatur operasi, sementara pada suhu di atas 350 °C *yield* senyawa jenuh hasil reaksi hidrogenasi aromatik menurun seiring dengan meningkatnya temperatur operasi.
2. *Yield* senyawa jenuh hasil reaksi hidrogenasi aromatik menurun seiring dengan meningkatnya *Liquid Hour Space Velocity*.
3. Konversi reaksi hidrodesulfurisasi meningkat seiring dengan meningkatnya temperatur reaktor.
4. Konversi reaksi hidrodesulfurisasi menurun seiring dengan meningkatnya *Liquid Hour Space Velocity*.
5. Kondisi operasi reaktor *hydrotreating* yang optimal adalah pada suhu 623 K, *Liquid Hour Space Velocity* 0,5 jam⁻¹ untuk reaktor hidrogenasi aromatik dan pada suhu 663 K, *Liquid Hour Space Velocity* 0,5 jam⁻¹ untuk reaktor hidrodesulfurisasi.

V.2 Saran

Saran yang dapat diberikan untuk penelitian ini ke depannya adalah:

1. Melakukan eksperimen *hydrotreating* dan melakukan uji analisa kandungan sulfur (dan kandungan senyawa tak jenuh dari bahan baku (pelumas bekas yang digunakan untuk eksperimen) dan produk keluaran reaktor pada berbagai temperatur dan LHSV sehingga selanjutnya dapat diperoleh persamaan parameter yang lebih sesuai.



DAFTAR PUSTAKA

DAFTAR PUSTAKA

- Alper, Erdogan. 1983. Mass Transfer With Chemical Reaction in Multiphase System, Volume II : Three-Phase System. Den Haag : Martinus Nijhoff Publishers.
- Ancheyta, J. 2011. *Modeling and Simulation of Catalytic Reactors For Petroleum Refining*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Antos, G.J. & Aitani, A.M. 2004. *Antos Aitani Catalytic Naphtha Reforming*. 2 ed. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Chowdhury, R., Pedernera, E. & Reimert, R. 2002. Trickle-Bed Reactor Model for Desulfurization and Dearomatization of Diesel. *AIChE Journal*, 48(1): 126–135.
- Fogler, H.S. 2011. *Essentials of Chemical Reaction Engineering*. Boston: Pearson Education, Inc.
- Hameed, S.A. 2013. Modelling, Simulation and Optimization of Bai-Hasan Wide Distillate Hydrodesulfurization. *Journal of Environmental Studies*, 11: 49–58.
- Hill, Charles G., & Root, Thatcher W. 2014. Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design. New Jersey : John Wiley.
- Himmelblau, David M., & Riggs, James. 2012. Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering. New Jersey : Prentice Hall.
- Jarullah, A.T., Mujtaba, I.M. & Wood, A.S. 2011. Kinetic Parameter Estimation and Simulation of Trickle-Bed Reactor for Hydrodesulfurization of Crude Oil. *Chemical Engineering Science*, 66: 859–871.
- Jimenez, F., Ojeda, K., Sanchez, E., Kafarov, V. & Maciel Filho, R. 2007. Modeling of Trickle Bed Reactor for Hydrotreating of Vacuum Gas Oils: Effect of Kinetic Type on Reactor Modeling. *Computer Aided Chemical Engineering*, 24: 515–520.
- Karim, A.M.A., Mohammed, A.H.A. & Areff, H.A. 2008. Effect of Operating Conditions on Hydrodesulfurization of Vacuum

- Gas Oil. *Diyala Journal of Engineering Sciences*, 1: 19–31.
- Lam, S.S., Liew, R.K., Cheng, C.K. & Chase, H.A. 2015. Catalytic Microwave Pyrolysis of Waste Engine Oil Using Metallic Pyrolysis Char. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176–177(1): 601–617.
- Lestari, H.D., & Subagjo. 2006. Sintesis Katalis Ni-Mo Untuk Hydrotreating Coker Nafta. *Jurnal Teknik Kimia Indonesia*, Vol. 5 No.1 April 2006 : 365-373.
- Levenspiel, O. 1999. *Chemical Reaction Engineering*. New York: John Wiley & Sons.
- Maimuzar & Hanwar, O. 2005. Pengaruh Pencampuran Oli Treatment Dengan. *Jurnal Ilmiah Poli Rekayasa*, 1: 19–24.
- Mapiour, M. 2009. *Kinetics and Effects of H₂ Partial Pressure on Hydrotreating of Heavy Gas Oil*. University of Saskatchewan.
- Massora, M., Kaparang, F.E. & Pangalila, F.P.T. 2014. Hubungan Jenis Pelumas dengan Suhu Mesin Induk. *Jurnal Ilmu dan Teknologi Perikanan Tangkap*, 1(6): 191–196.
- Mekonnen, H.A. 2014. *Recycling of Used Lubricating Oil Using Acid-Clay Treatment Process*. Addis Ababa University.
- Owusu-Boakye, A. 2005. *Two-Stage Aromatics Hydrogenation of Bitumen-Derived Light Gas Oil*. University of Saskatchewan.
- Porgar, S. & Rahmanian, N. 2015. Hydrodesulfurization of Crude Oil Over Co-Mo Catalysts in a Slurry Reactor. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology*, 2(5): 1205–1211.
- Prakoso, S. & Tethawati, N.A. 2016. *Proses Penjenuhan dan Pengurangan Kadar Sulfur Pada Minyak Pelumas Bekas Mentah*. Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Siswanti 2010. Pengaruh Penambahan Aditif Proses Daur Ulang Minyak Pelumas Bekas terhadap Sifat-sifat Fisis. *Eksergi*, 10: 27–31.
- Speight, J. & Exall, D.I. 2014. *Refining Used Lubricating Oils*. Boca Raton: Taylor & Francis Group.

- STP, S.T.P.S. 2000. *Modular Used Lube Oil Re-Refining*. Rome.
- Udonne, J.D. 2011. A comparative study of recycling of used lubrication Oils using distillation , acid and activated charcoal with clay methods. *Journal of Petroleum and Gas Engineering*, 2(2): 12–19.



DAFTAR NOTASI

DAFTAR NOTASI

A, B, C, D, K	Konstanta
C_{Di}	Konsentrasi senyawa diaromatis [kmol/m ³]
C_{Mono}	Konsentrasi senyawa monoaromatis [kmol/m ³]
C_{Naph}	Konsentrasi senyawa jenuh [kmol/m ³]
$Conv_{HDS}$	Konversi reaksi HDS [%]
d_R	Diameter reaktor [m]
ΔH_R^0	Panas reaksi pada temperatur referens [$\frac{kJ}{kmol}$]
E	Energi aktivasi reaksi [$\frac{kJ}{kmol}$]
ε_{cNi-Mo}	Void fraction katlis Ni-Mo
ε_{cCo-Mo}	Void fraction katlis Co-Mo
GOR	<i>Gas to Oil Ratio</i> [$\frac{m^3}{m^3}$]
HDS	Hidrodeshulfurisasi
HDA	Hidrodesharomatisasi/ Hidrogenasi aromatis
k_{ad}	Konstanta adsorpsi H ₂ S pada reaksi hidrodeshulfurisasi [m ³ / kmol]
k	Konstanta kecepatan reaksi hidrodeshulfurisasi [$\frac{(m^3)^{2.16}}{kg(kmol)^{1.16}s}$] atau [$\frac{(m^3)^{1.16}}{(kmol)^{1.16}s}$]
k_{Di}^*	Konstanta reaksi penjenhuan diaromatis [m ³ / kg.s] atau [1/s]
k_{-Di}	Konstanta reaksi balik penjenhuan diaromatis [m ³ / kg.s] atau [1/s]
k_{Mono}^*	Konstanta reaksi penjenhuan monoaromatis [m ³ / kg.s] atau [1/s]
k_{-Mono}	Konstanta reaksi balik penjenhuan monoaromatis [m ³ / kg.s] atau [1/s]
K_{Di}	Konstanta kesetimbangan reaksi penjenhuan diaromatis
K_{Mono}	Konstanta kesetimbangan reaksi penjenhuan monoaromatis
L_R	Panjang reaktor [m]

$LHSV$	Liquid Hourly Space Velocity [$\frac{1}{jam}$]
M_{cNi-Mo}	Massa katalis Ni-Mo untuk memenuhi reaktor [kg]
M_{cCo-Mo}	Massa katalis Co-Mo untuk memenuhi reaktor [kg]
M_o	Laju alir massa minyak pelumas [$\frac{kg}{jam}$]
N_g	Laju alir mol gas hidrogen [$\frac{kmol}{jam}$]
P	Tekanan [<i>bar</i>]
Q_o	Laju alir volumetrik minyak pelumas [$\frac{m^3}{jam}$]
Q_g	Laju alir volumetrik gas hidrogen [$\frac{m^3}{jam}$]
R	Konstanta gas ideal [$\frac{m^3 bar}{kmol K}$] atau [$\frac{kJ}{kmol.K}$]
r_A	Laju konsumsi reaktan A [kmol/kg.s] atau [kmol/m ³ .s]
r_{Di}	Laju reaksi penjenruhan diaromatis [kmol/kg.s] atau [kmol/m ³ .s]
r_{Mono}	Laju reaksi penjenruhan monoaromatis [kmol/kg.s] atau [kmol/m ³ .s]
r_S	Laju reaksi pengurangan senyawa sulfur [kmol/kg.s] atau [kmol/m ³ .s]
ρ_{bNi-Mo}	Densitas bulk katalis Ni-Mo [$\frac{kg}{m^3}$]
ρ_{cNi-Mo}	Densitas padat katalis Ni-Mo [$\frac{kg}{m^3}$]
ρ_{bCo-Mo}	Densitas bulk katalis Co-Mo [$\frac{kg}{m^3}$]
ρ_{cCo-Mo}	Densitas padat katalis Co-Mo [$\frac{kg}{m^3}$]
ρ_o	Densitas minyak pelumas pada suhu 60°F [$\frac{kg}{m^3}$]
S	Luas penampang reaktor (m ²)
T	Suhu [°C] atau [K]
T_1	Suhu masuk reaktor HDA [°C] atau [K]

T_2	Suhu keluar reaktor HDA atau suhu masuk reaktor HDS [°C] atau [K]
T_3	Suhu keluar reaktor HDS [°C] atau [K]
T_{in}	Suhu material masuk reaktor [K]
T_{out}	Suhu material keluar reaktor [K]
V_R	Volume Reaktor [m ³]
X_A	Konversi reaktan A dalam reaksi
$Yield_{HDA}$	Yield senyawa jenuh [%]
Z	Panjang reaktor secara umum (m)



APPENDIKS

APPENDIKS

A.1 Perhitungan Dimensi Reaktor

$$L_R = 0,38 \text{ m}$$

$$d_R = 0,02 \text{ m}$$

$$V_R = \frac{\pi}{4} d_R^2 L_R = 0,0001194 \text{ m}^3$$

$$M_{cNi-Mo} = 0,06521 \text{ kg}$$

$$\rho_{bNi-Mo} = \frac{M_{cNi-Mo}}{V_R} = 546,24 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\rho_{cNi-Mo} = 1100 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\varepsilon_{cNi-Mo} = 1 - \frac{\rho_{bNi-Mo}}{\rho_{cNi-Mo}} = 0,50$$

$$M_{cCo-Mo} = 0,07298 \text{ kg}$$

$$\rho_{bCo-Mo} = \frac{M_{cCo-Mo}}{V_R} = 611,32 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\rho_{cNi-Mo} = 1400 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\varepsilon_{cCo-Mo} = 1 - \frac{\rho_{bCo-Mo}}{\rho_{cCo-Mo}} = 0,56$$

A.2 Perhitungan Kondisi Operasi

$$\rho_o = 924,87 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$Q_o = LHSV \times V_R = 0,0001194 \times LHSV \frac{\text{m}^3}{\text{jam}}$$

$$M_o = \rho_o \times Q_o = 0,110411 \times LHSV \frac{\text{kg}}{\text{jam}}$$

$$GOR = 250 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^3}$$

$$Q_g = GOR \times Q_o = 0,029845 \times LHSV \frac{\text{m}^3}{\text{jam}}$$

$$P = 1 \text{ bar}$$

$$R = 8,314 \times 10^{-2} \frac{m^3 bar}{kmol K}$$

$$T = 288 K$$

$$N_g = \frac{P Q_g}{R T} = 0,0012464 \times LHSV \frac{kmol}{jam}$$

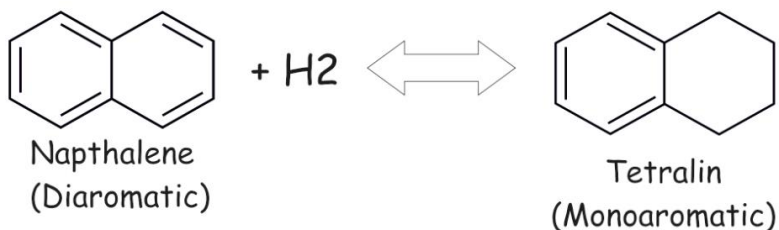
A.3 Perhitungan Kinetika Reaksi

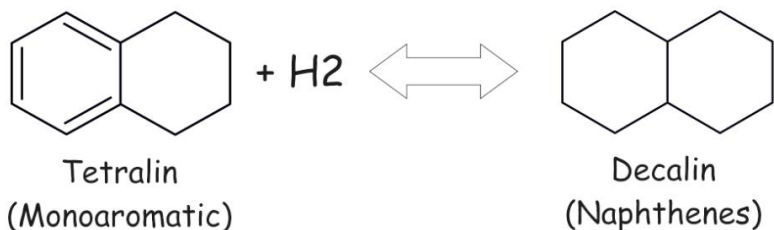
Variabel suhu yang digunakan sangat berhubungan dengan nilai parameter kinetika reaksi. Parameter kinetika reaksi dalam penelitian ini menggunakan parameter yang dikemukakan oleh Chowdhury (2002) yang dimuat dalam Tabel A.1.

Tabel A.1 Parameter Kinetika Reaksi

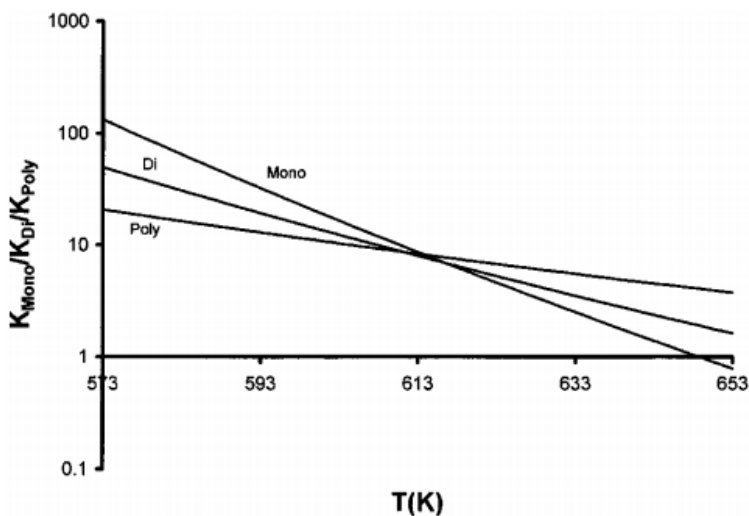
Konstanta	Parameter	Unit
k_{ad}	50000	$m^3 / kmol$
k	$2,5 \times 10^{12} \exp (-19384/T)$	$(m^3)^{2,16} / kg (kmol)^{1,16}.s$
k_{Di}^*	$8,5 \times 10^2 \exp (-12140/T)$	$m^3 / kg.s$
k_{Mono}^*	$6,04 \times 10^2 \exp (-12414/T)$	$m^3 / kg.s$

Pada proses hidrogenasi aromatik, senyawa *naphthalene* direaksikan dengan gas hidrogen menjadi senyawa monoaromatik tetralin kemudian terjadi reaksi seri dengan hidrogen kembali menjadi senyawa *decalin*.





Gambar A.1 Reaksi Hidrogenasi Aromatik *Naphthalene*



Gambar A.2 Grafik Hubungan Kesetimbangan Reaksi HDA Terhadap Suhu

Persamaan laju reaksi *Naphthalene* (diaromatik) menjadi *Tetralin* (Monoaromatik) dituliskan seperti berikut.

$$r_{Di} = k_{Di}^* C_{Di} - k_{-Di} C_{Mono}$$

$$K_{Di} = \frac{k_{Di}^*}{k_{-Di}}$$

Karena nilai konstanta kecepatan reaksi (k) didefinisikan per satuan massa katalis, maka harus dikalikan dengan densitas bulk katalis, sehingga akan menghasilkan konstanta kecepatan reaksi

per satuan waktu. Selain itu, dilakukan ekstraksi nilai R, sehingga didapatkan nilai energi aktivasi untuk memudahkan input nantinya.

$$k_{Di}^* = 8,5 \times 10^2 \exp\left(-\frac{12140}{T}\right) \left[\frac{m^3}{kg \cdot s}\right]$$

$$k_{Di}^* = 8,5 \times 10^2 \exp\left(-\frac{100931,96}{RT}\right) \times \rho_b \left[\frac{m^3}{kg \cdot s}\right] \left[\frac{kg}{m^3}\right]$$

$$k_{Di}^* = 464301,04 \exp\left(-\frac{100931,96}{RT}\right) \left[\frac{1}{s}\right]$$

Untuk mendapatkan nilai k_{Di} dibuat suatu persamaan untuk memudahkan perhitungan berdasarkan grafik di atas.

$$T_0 = 613 \text{ K}$$

$$K_{Di(T_0)} = 9$$

$$\Delta H_R = -124480 \frac{kJ}{kmol}$$

$$R = 8,314 \frac{kJ}{kmol \cdot K}$$

Grafik di atas merupakan garis lurus pada sistem grafik semi-log, sehingga digunakan pendekatan garis lurus dengan persamaan berikut dengan C merupakan konstanta.

$$\ln(K_{Di(T_0)}) = -\frac{\Delta H_R}{R \cdot T_0} + C$$

$$\ln(K_{Di(T_0)}) = 2,1972$$

$$\frac{\Delta H_R}{R \cdot T_0} = -24,4247$$

Sehingga nilai konstanta C dapat dihitung.

$$C = \ln(K_{Di(T_0)}) + \frac{\Delta H_R}{R \cdot T_0} = -22,2275$$

Sehingga didapatkan persamaan garis sebagai berikut.

$$\ln(K_{Di}) = -\frac{\Delta H_R}{R \cdot T} - 22,2275$$

Nilai yang diketahui dimasukkan ke dalam persamaan dan diubah ke dalam bentuk berikut.

$$K_{Di} = \exp\left(\frac{14972,3358}{T} - 22,2275\right)$$

Nilai k_{-Di} didapatkan dengan persamaan berikut

$$k_{-Di} = \frac{k_{Di}^*}{K_{Di}}$$

Untuk mempermudah input pada ASPEN PLUS V8.8, nilai k_{-Di} dapat didenisikan menjadi berikut.

$$k_{-Di} = \frac{464301,04}{K_{Di}} \exp\left(-\frac{100931,96}{RT}\right) \left[\frac{1}{s}\right]$$

Tabel A.2 Parameter Kinetika Reaksi HDA (Reaksi Diaromatik Menjadi Monoaromatik)

Reaksi	Foward	Backward
k	464301,04	$\frac{464301,04}{K_{Di}}$
E	100931,96	100931,96

Persamaan laju reaksi *Tetralin* (Monoaromatik) menjadi *Decalin* (Senyawa jenuh/ *Naphthene*) dituliskan seperti berikut.

$$r_{Mono} = k_{Mono}^* C_{Mono} - k_{-Mono} C_{Naph}$$

$$K_{Mono} = \frac{k_{Mono}^*}{k_{-Mono}}$$

Sama dengan persamaan reaksi sebelumnya, nilai konstanta reaksi dikalikan dengan densitas bulk katalis seperti berikut.

$$k_{Mono}^* = 6,04 \times 10^2 \exp\left(-\frac{12414}{T}\right) \left[\frac{m^3}{kg\ s}\right]$$

$$k_{Mono}^* = 6,04 \times 10^2 \exp\left(-\frac{103210}{RT}\right) \times \rho_b \left[\frac{m^3}{kg\ s}\right] \left[\frac{kg}{m^3}\right]$$

$$k_{Mono}^* = 329927 \exp\left(-\frac{103210}{RT}\right) \left[\frac{1}{s}\right]$$

Untuk mendapatkan nilai k_{-Mono} dibuat suatu persamaan untuk memudahkan perhitungan berdasarkan grafik di atas.

$$T_0 = 613\ K$$

$$K_{Mono(T_0)} = 10,5$$

$$\Delta H_R = -195560 \frac{kJ}{kmol}$$

$$R = 8,314 \frac{kJ}{kmol.K}$$

Grafik di atas merupakan garis lurus pada sistem grafik semi-log, sehingga digunakan pendekatan garis lurus dengan persamaan berikut dengan C merupakan konstanta.

$$\ln(K_{Mono(T_0)}) = -\frac{\Delta H_R}{R.T_0} + C$$

$$\ln(K_{Mono(T_0)}) = 2,3514$$

$$\frac{\Delta H_R}{R.T_0} = -38,3716$$

Sehingga nilai konstanta C dapat dihitung.

$$C = \ln(K_{Mono(T_0)}) + \frac{\Delta H_R}{R.T_0} = -36,0202$$

Sehingga didapatkan persamaan garis sebagai berikut.

$$\ln(K_{Mono}) = -\frac{\Delta H_R}{R.T} - 36,0202$$

Nilai yang diketahui dimasukkan ke dalam persamaan dan diubah ke dalam bentuk berikut.

$$K_{Mono} = \exp\left(\frac{23521,7705}{T} - 36,0202\right)$$

Nilai k_{Mono} didapatkan dengan persamaan berikut

$$k_{Mono} = \frac{k_{Mono}^*}{K_{Mono}}$$

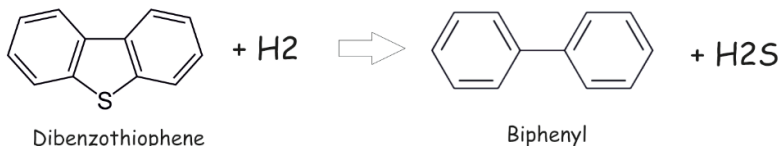
Untuk mempermudah input pada ASPEN PLUS V8.8, nilai k_{Mono} dapat didenisikan menjadi berikut.

$$k_{Mono} = \frac{329927}{K_{Mono}} \exp\left(-\frac{103210}{RT}\right) \left[\frac{1}{s}\right]$$

Tabel A.3 Parameter Kinetika Reaksi HDA (Reaksi Monoaromatik Menjadi Senyawa Jenuh)

Reaksi	Foward	Backward
k	329927	$\frac{329927}{K_{Mono}}$
E	103210	103210

Pada proses hidrodesulfurisasi, senyawa *dibenzothiophene* akan direaksikan dengan gas hidrogen menjadi senyawa bebas sulfur yaitu *biphenyl* dan gas H_2S .



Gambar A.3 Reaksi Hidrodesulfurisasi *Dibenzothiophene*
 Persamaan laju pengurangan senyawa sulfur dituliskan seperti berikut.

$$r_S = \frac{kC_S^{1,6}C_{H_2}^{0,56}}{1+k_{ad}C_{H_2S}}$$

Selanjutnya, konstanta kecepatan reaksi diubah ke dalam unit satuan volume.

$$k = 2.5 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{19384}{T}\right) \left[\frac{(m^3)^{2.16}}{kg(kmol)^{1.16}s} \right]$$

$$k = 2.5 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{161158.6}{RT}\right) \left[\frac{(m^3)^{2.16}}{kg(kmol)^{1.16}s} \right]$$

$$k = 2.5 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{161158.6}{RT}\right) \times \rho_b \left[\frac{(m^3)^{2.16}}{kg(kmol)^{1.16}s} \right] \left[\frac{kg}{m^3} \right]$$

$$k = 1.528 \times 10^{15} \exp\left(-\frac{161158.6}{RT}\right) \left[\frac{(m^3)^{1.16}}{(kmol)^{1.16}s} \right]$$

Persamaan reaksi HDS pada ASPEN PLUS V8.8 dinyatakan sebagai berikut.

$$r = \frac{[kinetic factor][driving force expression]}{[adsorption expression]}$$

Parameter kinetika reaksi HDS dirangkum dalam Tabel A.4 berikut untuk memudahkan input pada ASPEN PLUS V8.8. Nilai parameter ini merupakan bagian dari *kinetic factor*.

Tabel A.4 Parameter *Kinetic Factor* Reaksi HDS

Parameter	Nilai
k	1.528×10^{15}
E	161158.6

Pada persamaan reaksi HDS tersebut, ASPEN PLUS V8.8 memberikan pengaturan *driving force* yang harus diisi. Terdapat 2 *term driving force* yang harus diisi. Pada persamaan kinetika reaksi, faktor yang mempengaruhi kecepatan reaksi adalah konsentrasi sulfur (C_S) dan konsentrasi hidrogen (C_{H_2}). K_1 harus bernilai 1 dan K_2 harus bernilai 0.

$$[driving\ force\ expression] = Term\ 1 - Term\ 2$$

$$K_i = \exp\left(A_i + \frac{B_i}{T} + C_i \times \ln(T) + D_i \times T\right)$$

Tabel A.5 Parameter *Driving Force* HDS

<i>Term 1</i>		<i>Term 2</i>	
C_S	1,6	C_S	0
C_{H_2}	0,56	C_{H_2}	0
A	0	A	-1×10^{-15}
B	0	B	0
C	0	C	0
D	0	D	0

Sama seperti sebelumnya, ASPEN PLUS V8.8 memberikan pengaturan *adsorption expression* yang harus diisi. Terdapat 2 *term adsorption expression* yang harus diisi. Pada persamaan kinetika reaksi, faktor yang mempengaruhi *adsorption expression* adalah konsentrasi hidrogen sulfida (C_{H_2S}). Berdasarkan persamaan kinetika reaksi HDS, $Term_1$ harus bernilai 1 dan $Term_2$ harus bernilai $k_{ad}C_{H_2S}$.

$$[adsorption\ expression] = \left(\sum Term_i\right)^{exponent}$$

$$K_i = \exp\left(A_i + \frac{B_i}{T} + C_i \times \ln(T) + D_i \times T\right)$$

Karena nilai k_{ad} sebesar 50000, maka nilai A_2 merupakan nilai logaritmik dari k_{ad} . Sehingga nilai *adsorption expression* dirangkum dalam tabel A.6.

Tabel A.6 Parameter *Adsorption Expression* HDS

Term 1		Term 2	
<i>Adsorption exponent</i>	1	<i>Adsorption exponent</i>	1
<i>H₂S exponent</i>	0	<i>H₂S exponent</i>	1
<i>A</i>	0	<i>A</i>	10,8198
<i>B</i>	0	<i>B</i>	0
<i>C</i>	0	<i>C</i>	0
<i>D</i>	0	<i>D</i>	0

Semua parameter di atas konstan terhadap faktor variabel suhu yang digunakan, kecuali parameter konstanta kesetimbangan reaksi balik (K_{Di} dan K_{Mono}). Sehingga untuk setiap variabel suhu yang digunakan, didapatkan nilai K yang berbeda.

A.4 Variabel LHSV

- LHSV 0,5 jam⁻¹

$$M_o = 0,110411 \times LHSV = 0,05521 \frac{kg}{jam}$$

$$N_g = 0,0012464 \times LHSV = 0,0006232 \frac{kmol}{jam}$$

- LHSV 1 jam⁻¹

$$M_o = 0,110411 \times LHSV = 0,11041 \frac{kg}{jam}$$

$$N_g = 0,0012464 \times LHSV = 0,0012464 \frac{kmol}{jam}$$

- LHSV 1,5 jam⁻¹

$$M_o = 0,110411 \times LHSV = 0,16562 \frac{kg}{jam}$$

$$N_g = 0,0012464 \times LHSV = 0,0018696 \frac{kmol}{jam}$$

- LHSV 2,75 jam⁻¹

$$M_o = 0,110411 \times LHSV = 0,30363 \frac{kg}{jam}$$

$$N_g = 0,0012464 \times LHSV = 0,0034276 \frac{kmol}{jam}$$

- LHSV 3,75 jam⁻¹

$$M_o = 0,110411 \times LHSV = 0,41404 \frac{kg}{jam}$$

$$N_g = 0,0012464 \times LHSV = 0,0046740 \frac{kmol}{jam}$$

A.5 Variabel LHSV

- Suhu 300°C = 573 K

$$K_{Di} = \exp\left(\frac{14972,3358}{T} - 22,2275\right) = 49,51$$

$$K_{Mono} = \exp\left(\frac{23521,7705}{T} - 36,0202\right) = 152,94$$

- Suhu 310°C = 583 K

$$K_{Di} = \exp\left(\frac{14972,3358}{T} - 22,2275\right) = 31,63$$

$$K_{Mono} = \exp\left(\frac{23521,7705}{T} - 36,0202\right) = 75,63$$

- Suhu 330°C = 603 K

$$K_{Di} = \exp\left(\frac{14972,3358}{T} - 22,2275\right) = 13,49$$

$$K_{Mono} = \exp\left(\frac{23521,7705}{T} - 36,0202\right) = 19,84$$

- Suhu 350°C = 623 K

$$K_{Di} = \exp\left(\frac{14972,3358}{T} - 22,2275\right) = 6,08$$

$$K_{Mono} = \exp\left(\frac{23521,7705}{T} - 36,0202\right) = 5,67$$

- Suhu 370°C = 643 K

$$K_{Di} = \exp\left(\frac{14972,3358}{T} - 22,2275\right) = 2,88$$

$$K_{Mono} = \exp\left(\frac{23521,7705}{T} - 36,0202\right) = 1,75$$

- Suhu 390°C = 663 K

$$K_{Di} = \exp\left(\frac{14972,3358}{T} - 22,2275\right) = 1,43$$

$$K_{Mono} = \exp\left(\frac{23521,7705}{T} - 36,0202\right) = 0,58$$

A.6 Perhitungan Konversi

Perhitungan yield dan konversi berdasarkan simulasi ASPEN PLUS V8.8 dengan mengetahui neraca massa yang ditampilkan oleh ASPEN PLUS V8.8. Untuk reaksi HDA, digunakan yield daripada konversi karena reaksi HDA merupakan reaksi seri, sehingga konversi sulit dihitung. Yield didefinisikan sebagai massa *Decalin* akhir dibagi dengan massa *Naphthalene* awal.

$$Yield_{HDA} = \frac{Massa\ Decalin\ Akhir}{Massa\ Naphthalene\ Awal} \times 100\%$$

Untuk reaksi HDS, konversi didefinisikan sebagai massa *Dibenzothiophene* yang bereaksi dibagi massa *Dibenzothiophene* awal. Atau dengan kata lain selisih dari massa *Dibenzothiophene* awal dan akhir dibagi dengan massa *Dibenzothiophene* awal.

$$Conv_{HDS} = \frac{Jumlah\ Dibenzothiophene\ yang\ Bereaksi}{Jumlah\ Dibenzothiophene\ Awal} \times 100\%$$



DAFTAR RIWAYAT HIDUP

BIODATA PENULIS



Nama penulis adalah Gani Ariyanto, dilahirkan di Kota Surabaya pada 23 Januari 1995. Penulis telah menempuh pendidikan formal SD Taruna Nusa Harapan, SMP Taruna Nusa Harapan dan SMA Taruna Nusa Harapan Mojokerto. Lulus dari SMA pada tahun 2013 dan melanjutkan studi ke Perguruan Tinggi Institut Teknologi Sepuluh Nopember di Departemen Teknik Kimia pada tahun 2013 dan terdaftar dengan NRP 2313 100 049. Di Departemen Teknik Kimia

ITS penulis mengambil studi di Laboratorium Perancangan dan Pengendalian Proses dan mengambil judul skripsi “*Perancangan Reaktor Hidrogenasi Aromatik dan Hidrodesulfurisasi pada Berbagai Kondisi Operasi pada Pengolahan Minyak Pelumas Bekas*”. Selama studi di Teknik Kimia ITS, penulis mengikuti kerja praktek di PT. Pabrik Kertas Tjiwi Kimia, Tbk. Bila ada yang ingin ditanyakan, dapat menghubunginya di,

Email : ganiariy@gmail.com
Line : ganiariyanto
WhatsApp : 085784967650

BIODATA PENULIS



Nama penulis adalah Benedictus Ivan Martin, beliau dilahirkan di Kota Surabaya pada 7 Maret 1995. Penulis telah menempuh pendidikan formal di SDK Karitas 1 Surabaya, SMPK Santa Clara Surabaya dan SMAK St.Louis 1 Surabaya. Lulus dari SMA pada tahun 2013 dan melanjutkan studi ke Perguruan Tinggi Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya di Departemen Teknik Kimia pada tahun 2013 dan terdaftar dengan NRP 2313 100 057. Di Departemen Teknik Kimia ITS penulis mengambil studi di Laboratorium Perancangan dan Pengendalian Proses dan mengambil judul skripsi *“Perancangan Reaktor Hidrogenasi Aromatik dan Hidrodesulfurisasi Pada Berbagai Kondisi Operasi Pada Pengolahan Minyak Pelumas Bekas”*. Selama studi di Teknik Kimia ITS, penulis juga mengikuti kerja praktik di PT. Petrochina International Indonesia. Bila ada yang ingin ditanyakan, dapat menghubunginya di :

Email : ivans1995@hotmail.com

Line : ivanmartin1995

WhatsApp : 081230016506